

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Составители

**Е.Н. Ивашкина, Е.М. Юрьев,
Н.И. Кривцова, Н.С. Белинская**

Издательство
Томского политехнического университета
2021

УДК 665.6(075.8)

ББК 35.514я73

Т38

Технология переработки нефти и газа : учебное пособие / Т38 сост. Е.Н. Ивашкина, Е.М. Юрьев, Н.И. Кривцова, Н.С. Белинская ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2021. – 172 с.

ISBN 978-5-4387-0974-9

В пособии рассмотрено современное состояние и проблемы развития нефтегазоперерабатывающей промышленности в России и за рубежом. Кратко изложены теоретические и технологические основы процессов, применяемых на современных нефтегазоперерабатывающих предприятиях. Освещены подходы к решению проблемы повышения качества нефтепродуктов и увеличения глубины переработки углеводородного сырья.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

УДК 665.6(075.8)

ББК 35.514я73

Рецензенты

Кандидат технических наук
главный технолог по нефтяным объектам

ОАО «ТомскНИПИнефть»

Д.С. Полубоярцев

Кандидат технических наук
старший преподаватель кафедры химической технологии
Омского государственного университета имени Д.Ф. Достоевского

А.А. Горчакова

ISBN 978-5-4387-0974-9

© Составление. ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2021

© Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Кривцова Н.И.,
Белинская Н.С., составление, 2021

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2021

ВВЕДЕНИЕ

Совокупность отраслей промышленности, занятых добычей, транспортировкой и переработкой различных видов горючих ископаемых, а также выработкой, преобразованием и распределением различных видов энергии (тепловой, электрической и др.), называется *топливно-энергетическим комплексом (ТЭК)*.

ТЭК включает топливную (нефтяную, газовую, угольную, торфяную, сланцевую), нефтеперерабатывающую, нефтехимическую и энергетическую (тепло-, гидро- и атомную) промышленности.

К основным видам горючих ископаемых относятся: нефть, твердые горючие ископаемые (торф, каменный уголь, бурый уголь, антрацит, графит, горючие сланцы), углеводородные газы (природный газ, попутный нефтяной газ, газовые гидраты, сланцевый газ).

Основная доля горючих ископаемых представлена твёрдыми видами топлива (70 % экв.). На долю нефти и газа приходится соответственно 16 и 14 % экв. от извлекаемых запасов органических топлив. Несмотря на то, что запасы угля значительно превышают запасы нефти, нефть как более экономичный и эффективный вид энергии окончательно оттеснила уголь на второе место.

Лидирующие позиции по запасам нефти занимают такие страны, как Венесуэла (303,3 млрд баррелей), Саудовская Аравия (297,7 млрд баррелей), Канада (167,8 млрд баррелей), Иран (155,6 млрд баррелей), Ирак (147,2 млрд баррелей), Россия (106,2 млрд баррелей).

Основными направлениями наращивания запасов нефти в России являются: шельфы арктических и дальневосточных морей, Западно-Сибирская нефтегазоносная провинция, Лено-Тунгусская нефтегазоносная провинция, мелкие и мельчайшие месторождения зрелых нефтеносных регионов.

Запасы тяжелых, высоковязких нефтей примерно в 5 раз превышают объем остаточных извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости (810 и 162 млрд т). Большие запасы высоковязких нефтей имеют Канада, Россия, Кувейт, Венесуэла, США, Казахстан, Китай и Мексика.

Сланцевая революция привела к взрывному росту добычи нефти в США, темпы роста добычи нефти в которых бьют все мыслимые рекорды в последние годы. Уровень добычи в этой стране, по результатам 2018 года, значительно превысил уровень добычи у традиционных лидеров: Саудовской Аравии и России, вынужденных сокращать свою добычу в рамках соглашения ОПЕК+.

По состоянию на 1 января 2019 года чуть меньше 80 % доказанных запасов нефти приходится на восемь стран. Из них шесть стран входят

в состав ОПЕК и лишь только две (Канада и Россия) не являются её членами. Мировым лидером по доказанным запасам является Венесуэла (по большей части за счет тяжелой/битуминозной нефти). Если же брать в расчет только легкую традиционную нефть, то несомненным лидером будут страны Ближнего Востока. В совокупности на них приходится 48,3 % доказанных запасов нефти.

Стратегическим направлением развития ТЭК как в России, так и во всем мире является увеличение глубины переработки углеводородных ресурсов, наряду с повышением экологической безопасности производимых на НПЗ основных видов нефтепродуктов – моторных топлив.

В учебном пособии обозначены стратегические приоритеты в развитии нефтеперерабатывающих предприятий России и мира, рассмотрены технологии подготовки и переработки углеводородных газов, термические и термокаталитические процессы переработки углеводородов. Освещены вопросы, связанные с развитием технологий первичной переработки нефти и очистки и облагораживания нефтяных дистиллятов.

Основное внимание уделено рассмотрению теоретических и технологических основ термодеструктивных, а также каталитических процессов нефтепереработки.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ РОССИИ

В России в настоящее время действует 40 основных НПЗ мощностью 319,2 млн т/год и 54 мини-НПЗ мощностью 10,1 млн т/год.

Значения индекса Нельсона (коэффициента технологической сложности) для основной массы российских НПЗ ниже среднего значения этого показателя в мире. Максимальный индекс российских НПЗ – 12, минимальный – порядка 1 (8 НПЗ + 4 мини-НПЗ), что связано с невысокой глубиной переработки нефти, недостаточным уровнем качества нефтепродуктов и технически устаревшим оборудованием. Лучшие НПЗ мира, на которых нефтепереработка интегрирована с нефтехимией, имеют индекс Нельсона более 15, в то время как в России лишь один нефтеперерабатывающий завод характеризуется значением этого показателя на уровне 12.

Региональное распределение нефтеперерабатывающих предприятий

В Центральном ФО перерабатывающие предприятия обеспечивают 17 % всего объема первичной переработки нефти (без учета мини-НПЗ), при этом на ВИНК приходится 75 % объема, а на Московский НПЗ – 25 %.

В Сибирском ФО функционируют заводы НК «Роснефть» и Группы «Газпром». «Роснефть» владеет крупными заводами в Красноярском крае (Ачинский НПЗ) и Иркутской области (Ангарская НХК), а Группа «Газпром» контролирует один из крупнейших и высокотехнологичных заводов на территории России – Омский НПЗ. В округе перерабатывается 14,9 % нефти в стране (без учета мини-НПЗ).

В Северо-Западном ФО расположены самое крупное российское нефтеперерабатывающее предприятие ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»» (Киришский НПЗ), а также Ухтинский НПЗ, суммарные мощности которых составляют несколько более 10 % общероссийского показателя.

В Южном ФО сосредоточено около 10 % мощностей по первичной переработке нефти, при этом почти половину объема переработки (46,3 %) обеспечивают предприятия ПАО «ЛУКОЙЛ».

В Дальневосточном ФО перерабатывается 4,5 % российской нефти. Здесь расположены два крупных завода – Комсомольский НПЗ, контролируемый НК «Роснефть» и АО «НKK-Хабаровский НПЗ», входящий в группу компаний. Оба завода находятся на территории Хабаровского края, их суммарная мощность – около 11 млн т в год.

В последние годы развитие нефтеперерабатывающей промышленности России имеет явную тенденцию к улучшению состояния отрас-

ли. Были реализованы значимые проекты, изменил направление финансовый вектор.

Вместе с тем для модернизации российской нефтепереработки необходимо решить следующие проблемы: низкая глубина глубины переработки сырья; несоответствующее европейским стандартам качество нефтепродуктов; неэффективное использование сырьевых и энергетических ресурсов на производстве; низкий уровень экологической безопасности химических производств; низкий уровень интеллектуализации нефтеперерабатывающих предприятий (без управления процессами с использованием цифровых технологий и математических моделей).

Согласно «Энергетической стратегии России на период до 2030 года» глубина переработки нефти увеличится с 72 до 83 % к концу второго этапа и до 89...90 % – к концу третьего этапа ее реализации.

На нефтеперерабатывающих заводах России имеются практически все освоенные мировой промышленностью технологии. Однако соотношение процессов, углубляющих переработку нефти и повышающих качество топлива, и процессов первичной перегонки нефти значительно отклоняется от мировых показателей. Таким образом, модернизация нефтеперерабатывающих заводов ориентирована на опережающее развитие технологических комплексов по углублению переработки нефти и снижение удельного потребления нефти на единицу целевых продуктов (каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование остатков, висбрекинг, производство битумов и другие), а также на внедрение современных технологий по каталитическому риформингу бензинов, гидроочистке дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей, изомеризации и алкилированию. Намечается увеличение мощностей по первичной переработке нефти (Туапсинский нефтеперерабатывающий завод – до 12 млн т, ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»» – на 12 млн т), а также строительство новых нефтехимических комплексов (Республика Татарстан – не менее 7 млн т в год, Дальний Восток – Приморский нефтеперерабатывающий завод – 20 млн т в год). Предусматривается модернизация, увеличение мощностей и строительство нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических комплексов, независимых от вертикально интегрированных нефтяных компаний.

Методика расчета глубины переработки нефти

Глубина переработки нефти на НПЗ может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\text{ГПНС} = \frac{H_c - (K_m + K_{\text{фм}} + K_{\text{эт}} + K_{\text{мт}} + K_{\text{ст}} + K_v + K_n + T + \Pi) \cdot 100}{H_c}, \quad (1)$$

где ГНПС – глубина переработки нефтяного сырья, %; N_c – количество перерабатываемого нефтяного сырья, тыс. тонн; K_m – количество выработанного товарного топочного мазута марок 40 и 100, котельного топлива марок ТКМ-8 и ТКМ-16; $K_{фм}$ – количество выработанного топочного мазута, направленного на получение флотского мазута марок Ф-5 и Ф-12; $K_{эт}$ – количество выработанного топочного мазута, направленного на получение технологического экспортного топлива марок Э-2, Э-3, Э-4 и Э-5; $K_{ст}$ – количество выработанного топочного мазута, направленного на получение высоковязкого судового топлива марок СЛ, СВЛ и СВТ; K_v – количество выработанного вакуумного газойля; K_n – количество выработанного топочного мазута, направленного на получение продуктов, аналогичных перечисленным выше темным нефтепродуктам по качеству и направлению использования; T – количество котельного топлива и сухого газа, используемого на топливные нужды НПЗ; Π – безвозвратные потери продуктов.

ГНПС – это комплексный показатель, характеризующий эффективность использования нефтяного сырья за счет:

1) более полного отбора «светлых» фракций, выкипающих при температурах до 350...360 °С, в процессе прямой перегонки;

2) переработки тяжелых фракций, мазута, вакуумного газойля, полугудрона, гудрона в деструктивных каталитических процессах (термический и каталитический крекинг, висбрекинг, коксование, гидрокрекинг и т. д.);

3) производства из сырья смазочных масел, нефтяных битумов, парафинов, коксов;

4) сокращения расхода технологического топлива (мазута и сухого газа) на собственные нужды НПЗ;

5) сокращения безвозвратных технологических потерь нефтяного сырья, полуфабрикатов и товарных нефтепродуктов на всех стадиях – от приемки до переработки и реализации.

Основной причиной низкого уровня ГНП является низкая доля деструктивных процессов в технологической схеме НПЗ, таких как каталитический, крекинг, гидрокрекинг, коксование тяжелого сырья и других. Основные направления модернизации нефтеперерабатывающего комплекса – разработка стратегии размещения новых НПЗ, повышение глубины переработки углеводородного сырья до мирового уровня и выше, производство экологически чистых моторных топлив, интеграция с нефтехимией и ее ускоренное развитие.

2. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Классификация углеводородных газов

По происхождению:

- 1) *первичные*: природный газ, газ газоконденсатных месторождений (ГКМ), попутный нефтяной газ, газ стабилизации нефти;
- 2) *вторичные*: предельные, непредельные.

По составу:

- 1) *предельные*: газ процессов каталитического риформинга, гидрокрекинга, гидроочистки, изомеризации, гидрирования угля;
- 2) *непредельные*: газ процессов каталитического крекинга, замедленного коксования, термокрекинга, висбрекинга, пиролиза, синтеза по Фишеру–Тропшу.

Товарные и промежуточные продукты подготовки природных и нефтяных попутных газов

1. *Сухой отбензиненный газ (СОГ)* – прошедший подготовку природный газ, транспортируемый по газопроводам.

2. *Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ)*. Состоит из углеводородов C_2 – C_6 , выделяемых из исходного природного газа, соответствующего требованиям нормативных документов к СОГ. Процессы отделения ШФЛУ от СОГ, как правило, *низкотемпературные*.

3. *Сжиженный углеводородный газ (СУГ)* – это концентрат углеводородов C_3 – C_4 , выделенный из исходного газа или ШФЛУ.

4. *Газовый конденсат (ГК)*, называемый иногда *газовым бензином*. Представляет собой жидкий остаток установки разделения ШФЛУ. Удаление из него растворенных газообразных углеводородов называется *стабилизацией* и позволяет получить *стабильный газовый конденсат (СГК)* – аналог смеси светлых нефтяных фракций.

Направления применения продуктов подготовки и переработки газа

СОГ, полученный при подготовке природного газа или его переработке, как самый легкий продукт газодифракционирования в основном используется в качестве промышленного, бытового и моторного топлива. СОГ может применяться для производства синтез-газа или водорода, а также в качестве сырья для пиролиза.

Прочие продукты подготовки и переработки газа, получаемые, как правило, при фракционировании исходного газа (так называемое *газодифракционирование*), приведены ниже:

- 1) этановая фракция – сырье пиролиза, хладагент;

- 2) этан-этиленовая фракция – нефтехимическое сырье;
- 3) пропан-пропиленовая фракция – растворитель на установках деасфальтизации, сырье для производства полимердистиллята;
- 4) пропановая фракция – сырье пиролиза, хладагент, бытовое топливо;
- 5) СУГ – промышленное, бытовое и моторное топливо;
- 6) бутановая фракция – сырье для получения бутадиена, бытовое топливо;
- 7) изобутановая фракция – сырье для производства изооктана, каучука, МТБЭ;
- 8) бутан-бутиленовая фракция – сырье для получения бутадиена, изооктана, сырье пиролиза;
- 9) изопентановая фракция – компонент автобензина, сырье для производства изопренового каучука;
- 10) пентановая фракция – сырье пиролиза, изомеризации, нефтяной растворитель;
- 11) газовый конденсат – компонент автобензинов и т. п.;
- 12) кислый газ – сырье для производства серной кислоты и элементной серы.

Газоперерабатывающие предприятия

Подготовка газа – это комплекс мероприятий, направленный на очистку природных газов от вредных примесей и разделение на компоненты или фракции для отдельного их транспорта или переработки. Как правило, предприятия подготовки газа расположены в регионах, где газ добывается и откуда транспортируется в регионы с высоким потреблением газообразного топлива (с высокой плотностью населения и промышленных предприятий).

Под *переработкой газа*, как правило, понимают глубокое разделение подготовленных газовых смесей или химическое превращение компонентов газовых смесей. В отличие от нефтяной отрасли, где подготовка, первичная переработка (перегонка) и вторичная переработка нефти строго отделены друг от друга, подготовка и переработка газа тесно переплетены. Поэтому *газоперерабатывающий завод* (ГПЗ) – промышленное предприятие по подготовке и переработке природного и попутного нефтяного газа, газового конденсата с получением индивидуальных углеводородов и их смесей, а также сопутствующих продуктов (серы, гелия) и газомоторных топлив. К числу газоперерабатывающих предприятий можно отнести: установку комплексной подготовки газа (УКПГ); завод подготовки/переработки/стабилизации газового конденсата; гелиевый завод; завод по сжижению природного газа/регазификационный завод и т. п. Процессы разделения и очистки

газов, встречающиеся в газовой отрасли, характерны и для нефтеперерабатывающих предприятий (например, газофракционирующая установка).

2.1. Основные этапы подготовки углеводородных газов

Удаление механических примесей

Механические примеси в природном газе – это частицы породы, попадающие в газ при его движении по скважине, продукты коррозии оборудования и трубопроводов, а также капли водного и углеводородного конденсатов и смазочных масел динамического оборудования перекачки газов.

В зависимости от назначения углеводородных газов проводят следующие виды его очистки:

1) *грубая очистка газа* – удаление пыли до содержания 3 г/нм^3 ; реализуется при пропускании газа через пылеосадительные камеры с многочисленными перегородками, обеспечивающими лабиринтное прохождение газа (время прохождения $3 \dots 4$ минуты);

2) *полутонкая очистка газа* – удаление пыли из газов, осуществляемое в циклонах;

3) *тонкая очистка газа* – удаление пыли до содержания менее 1 г/нм^3 ; реализуется при пропускании газа через фильтры с матерчатой или пропитанной бумажной насадкой;

4) *ультратонкая очистка газа* – удаление пыли до содержания $0,001 \text{ г/нм}^3$; реализуется при пропускании газа через электрофильтры. Высоковольтный электрод электрофильтра обеспечивает ионизацию частиц пыли, которые затем осаждаются на электроде противоположного заряда.

Осушка газа

Способы осушки газа:

1) осушка охлаждением: снижение температуры газа при постоянном давлении; используется как способ предварительного удаления влаги;

2) абсорбционная осушка;

3) адсорбционная осушка.

Образование газовых гидратов и применение метанола

При пониженных температурах в потоке неосушенного газа могут образоваться *газовые гидраты* – клатратные кристаллические соединения, твердые растворы, где растворитель – вода, а растворяются углеводородные газы, азот и т. п. Внешний вид газовых гидратов: лед или мокрый спрессованный снег.

Технологически возможны две причины образования:

- 1) резкое падение температуры при сохранении давления (в холодильниках);
- 2) резкое расширение газа после ограничителя потока (в дроссельных устройствах и т. п.).

Способы борьбы с гидратообразованием:

- 1) эксплуатация вне зоны образования газогидратов;
- 2) осушка газа;
- 3) ингибирование гидратообразования.

Наиболее распространенный ингибитор – метанол. *Преимущества метанола*: высокая депрессия температуры гидратообразования; дешевизна. *Недостатки метанола*: высокое давление насыщенных паров вызывает трудности при регенерации и высокие потери; возможно образование азеотропной смеси с водой; высокая воспламеняемость, токсичность.

Абсорбционная осушка газа

Основана на использовании влагопоглощающих абсорбентов – диэтиленгликоля (ДЭГ) или триэтиленгликоля (ТЭГ). Принципиальная технологическая схема установки абсорбционной осушки газа приведена на рис. 1.

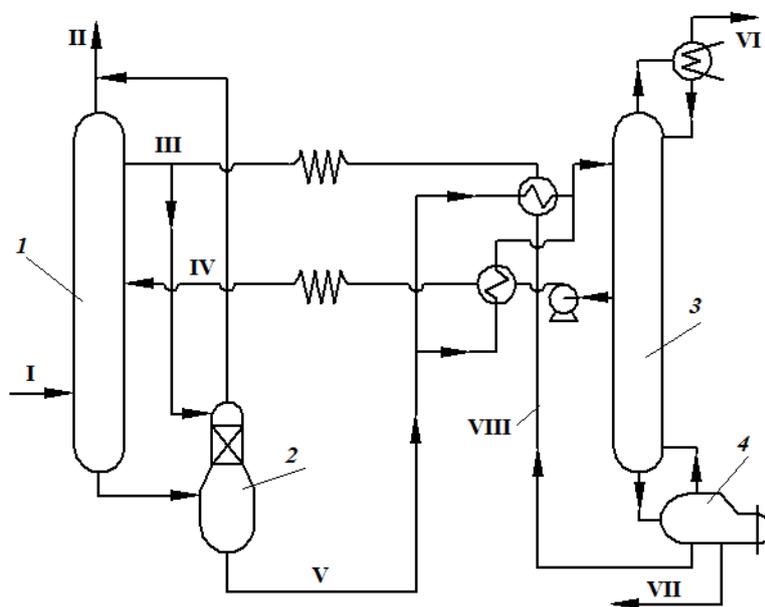


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки абсорбционной осушки газа.

Аппараты: 1 – абсорбер; 2 – выветриватель; 3 – десорбер; 4 – ребойлер.

Потоки: I – сырой газ; II – осушенный газ; III – регенерированный абсорбент;

IV – полурегенерированный абсорбент; V – насыщенный абсорбент;

VI – сероводород; VII – абсорбент на очистку; VIII – регенерированный ДЭГ (ТЭГ)

Преимущества абсорбционной осушки: невысокие капитальные и эксплуатационные затраты для установок большой мощности; непрерывность процесса.

Недостатки абсорбционной осушки: невысокая степень осушки (малая депрессия точки росы); сильная зависимость степени осушки от концентрации абсорбента; необратимые потери абсорбента.

Адсорбционная осушка газа

Такой вид осушки состоит в избирательном поглощении молекул воды внутренней поверхностью твердого адсорбента и последующем извлечении при повышенной температуре. В ходе процесса в одном адсорбере происходит поглощение воды при пониженной температуре, в другом – выделение воды из адсорбента (*регенерация* адсорбента) при продувке газом повышенной температуры. *Адсорбенты:* силикагели, синтетические и природные оксиды алюминия, цеолиты.

Преимущества адсорбционной осушки: низкая точка росы и высокая ее депрессия – до минус 70 °С и ниже (адсорбционная осушка обязательна для установок получения гелия и сжижения природного газа, где применяются криогенные технологии).

Недостатки адсорбционной осушки: высокие капитальные и эксплуатационные затраты для установок большой мощности; невысокая надежность процесса вследствие своей периодичности; постепенная необратимая потеря адсорбентом поглотительной способности.

Очистка газа от вредных примесей

Вредные примеси: ядовитые, коррозионно-активные серосодержащие и негорючие инертные газы, снижающие теплоту сгорания углеводородных газов (CO_2 , N_2 , He). Серосодержащие газы: сероводород H_2S , серооксид углерода COS, сероуглерод CS_2 , газообразные меркаптаны, в газовом конденсате – сульфиды, дисульфиды и жидкие меркаптаны. Основные вещества, подлежащие удалению из природного газа, – H_2S и CO_2 . Их смесь, выделенную из природного газа и направляемую, как правило, на производство элементной серы, принято называть *кислым газом*.

Адсорбционные методы очистки

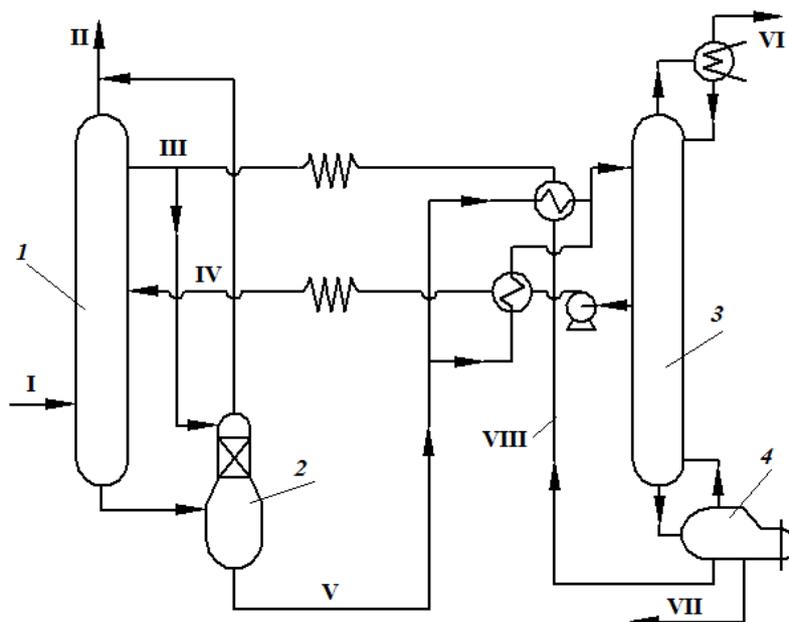
Хемосорбция – химическое взаимодействие H_2S и CO_2 с активным компонентом абсорбентов (этанолламины (МЭА, ДЭА, ДИПА, МДЭА и т. п.), раствор поташа K_2CO_3). Физическая абсорбция – растворение извлекаемых компонентов в абсорбенте (N-метилпирролидон, эфиры полиэтиленгликоля, метанол и др.).

Основные критерии выбора метода: парциальное давление кислых газов в исходном газе и в сыром газе. Общее правило: чем выше исходное парциальное давление кислых газов, тем выгоднее использовать физические растворители, но при необходимости большого снижения парциального давления кислых газов нужно добавлять амины или полностью переходить на них.

Очистка моноэтаноламином МЭА и диэтаноламином ДЭА

При взаимодействии абсорбента с кислыми компонентами газа образуются карбонаты, бикарбонаты, сульфиды, бисульфиды. Хемосорбции способствуют умеренная температура и повышенное давление, десорбции (регенерации) амина – температура выше 100 °С и понижение давления. Поглотительная способность абсорбента увеличивается при увеличении кратности циркуляции раствора, снижении концентрации сероводорода в газе.

Принципиальная технологическая схема установки очистки газа ДЭА приведена на рис. 2.



*Рис. 2. Принципиальная технологическая схема ДЭА-процесса.
 Аппараты: 1 – абсорбер; 2 – выветриватель; 3 – десорбер; 4 – ребойлер.
 Поток: I – сырой газ; II – очищенный газ; III – регенерированный абсорбент;
 IV – полурегенерированный абсорбент; V – насыщенный абсорбент;
 VI – сероводород; VII – абсорбент на очистку; VIII – регенерированный ДЭА*

Преимущества абсорбционной очистки с использованием аминов: селективная очистка от CO₂ и H₂S в широких интервалах температуры и давления; малая растворимость углеводородов в аминах.

Недостатки абсорбционной очистки с использованием аминов: низкая глубина очистки газа от меркаптанов, COS, CS₂; образование нерегенерируемых соединений с COS и CS₂; высокий расход абсорбента; коррозионная агрессивность абсорбента при насыщении.

2.2. Извлечение тяжелых углеводородов

Назначение процессов извлечения тяжелых углеводородов из природного или попутного нефтяного газа: подготовка сухого газа для транспорта по трубопроводам и производство широких газовых фракций с целью последующего разделения на фракции индивидуальных углеводородов.

В настоящее время наибольшее распространение получили следующие способы извлечения тяжелых углеводородов из газа:

1. Абсорбционное извлечение (*масляная абсорбция*).
2. Низкотемпературная сепарация (НТС).
3. Низкотемпературная конденсация (НТК).

Все промышленные процессы извлечения тяжелых углеводородов классифицируют по глубине охлаждения и способу понижения температуры разделяемого газа: внешний холодильный цикл, изоэнтальпийный процесс, изоэнтропийный процесс и их комбинация. Разница между НТС и НТК заключается в температуре, до которой охлаждается газ перед разделением, и, соответственно, способе ее достижения. В зарубежной литературе процессы НТС и НТК не отделяют друг от друга.

Для извлечения тяжелых углеводородов также используются низкотемпературная ректификация и низкотемпературная абсорбция. Отдельную группу составляют криогенные процессы, используемые для производства сжиженного природного газа (СПГ), гелия и т. п.

Абсорбционное извлечение (масляная абсорбция)

В качестве абсорбента используют *керосиновую или дизельную* фракции нефти (так называемое *масло*). Принципиальная технологическая схема установки масляной абсорбции приведена на рис. 3.

Низкотемпературная сепарация (НТС)

Сущность заключается в однократной конденсации углеводородов при понижении температуры газа до минус 25 °С – минус 35 °С за счет эффекта Джоуля–Томсона, возникающего при прохождении газа сквозь локальное сужение трубопровода с последующим расширением (так называемый *дроссель*). С точки зрения термодинамики *дросселирование* – это *изоэнтальпийный процесс*. Принципиальная технологическая схема установки НТС приведена на рис. 4.

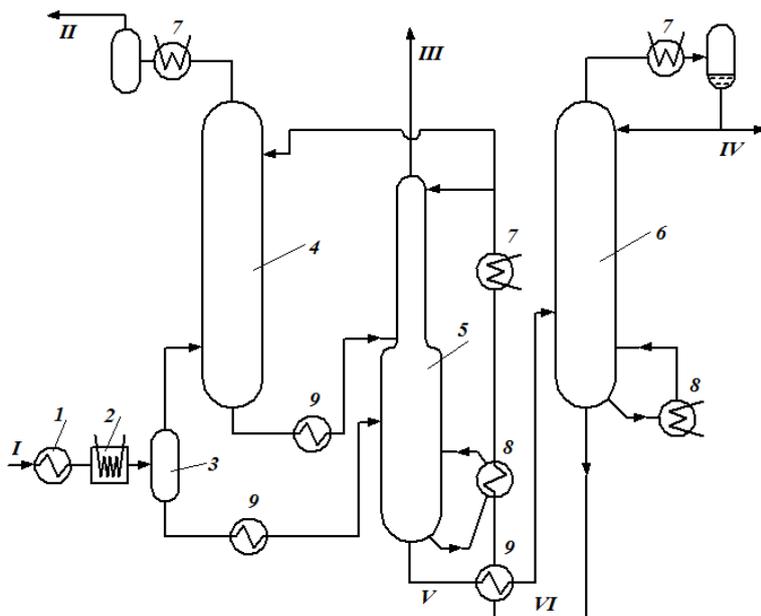


Рис. 3. Принципиальная схема установки масляной абсорбции.
 Аппараты: 1,2 – охладители газа; 3 – сепаратор; 4 – абсорбер; 5 – абсорбционно-отпарная колонна; 6 – десорбер; 7 – холодильники; 8 – ребойлеры; 9 – теплообменники.
 Потoki: I – исходный газ; II – очищенный газ; III – газ деэтанализации; IV – ШФЛУ;
 V – насыщенный абсорбент; VI – регенерированный абсорбент

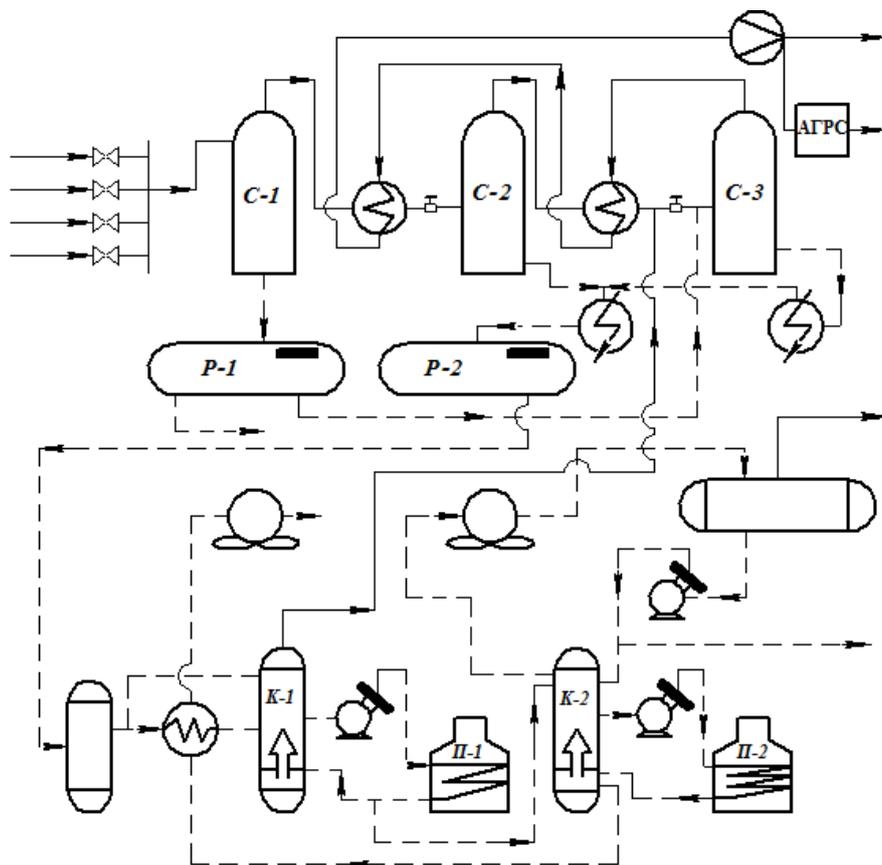


Рис. 4. Технология НТС на примере Мыльджинского ГКМ

Достоинство низкотемпературной сепарации – технологическая простота. Вместе с тем основным недостатком технологии является невозможность выделения этановой фракции из сухого газа, поэтому НТС используют для грубого разделения на метан-этановую фракцию и ШФЛУ.

Низкотемпературная конденсация (НТК)

Сущность заключается в однократной конденсации углеводородов при понижении температуры газа до минус 80 °С вследствие расширения газа в детандере с совершением внешней работы. Работа расширения газа, как правило, осуществляется с использованием газовой турбины и затрачивается на сжатие сухого газа. Аппарат, в котором реализуется данный процесс, называют *турбодетандером*. С точки зрения термодинамики процесс расширения газа в турбодетандере – это *изоэнтروпийный процесс*.

Достоинством данной технологии является возможность достаточно глубокого охлаждения газа и выделения этана из сухого газа. Однако для поддержания необходимого уровня извлечения жидких углеводородов из все более облегчающегося по составу газа (по мере выработки месторождения) нужно понижать температуру, что затруднительно в связи с одновременным снижением пластового давления. Принципиальная технологическая схема установки НТК приведена на рис. 5.

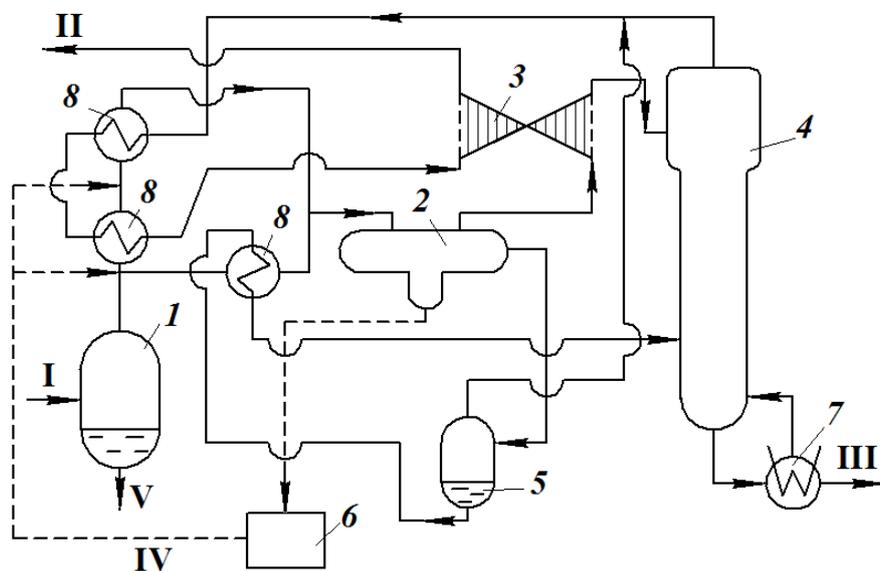


Рис. 5. Технология низкотемпературной конденсации (НТК).
 Аппараты: 1, 2 – сепараторы 1 и 2 ступеней; 3 – турбодетандер;
 4 – ректификационная колонна; 5 – выветриватель конденсата;
 6 – блок регенерации ингибитора гидратообразования; 7 – ребойлер; 8 – теплообменники.
 Поток: I – исходный газ; II – отсепарированный газ; III – ШФЛУ;
 IV – ингибитор гидратообразования; V – конденсат сырого газа

2.3. Производство сжиженного природного газа (СПГ)

Производство СПГ – способ получения жидкого высокочистого топлива для транспортировки на большие расстояния, в частности морским транспортом.

СПГ – криогенная жидкая многокомпонентная смесь легких углеводородов, основу которой составляет метан (не менее 87 %); представляет собой не токсичную жидкость без запаха и цвета с невысокой относительной плотностью (около 0,5). СПГ не воспламеняется (воспламеняются пары СПГ), не горит и не взрывается, при температуре окружающей среды быстро испаряется и растворяется в воздухе. Основным показателем СПГ – высшая теплотворная способность, она составляет 35...44 МДж/м³.

Стадии получения СПГ из природного газа: сброс скважинной жидкости; очистка от кислых газов; осушка; удаление ртути; отбензинивание / низкотемпературная сепарация; охлаждение / сжижение. *Регазификация СПГ* – процесс испарения СПГ в отсутствие воздуха для получения исходного природного газа и транспорта его в дальнейшем по трубопроводам или с помощью автомобильных газозовозов.

Предпосылки развития индустрии СПГ: потребность в природном газе в странах с высокой плотностью населения, низкой добычей природного газа или его полным отсутствием; дороговизна строительства новых газопроводов в отдаленных, труднодоступных, находящихся в условиях сурового климата регионах.

Недостатки технологии СПГ: дороговизна; высокие капитальные затраты; сложность, многостадийность технологии, необходимость получения глубокого холода; высокие технические требования к транспортным средствам.

2.4. Переработка вторичных углеводородных газов (технологии ГФУ, АГФУ)

Назначение газодифракционирования – четкое разделение смесей газообразных углеводородов природного или вторичного происхождения (после реакционных процессов на НПЗ или ГПЗ).

Особенности процесса газодифракционирования:

1. Необходимость полной или частичной конденсации головного погона. Для создания жидкостного орошения требуется либо вести процесс при повышенном давлении, которое тем выше, чем легче головной погон, либо использовать внешние холодильные циклы.

2. Необходимость разделения близких по температурам кипения компонентов/фракций. Колонны должны содержать большое число тарелок для четкого разделения фракций.

Правила выбора числа и последовательности колонн:

1. Сырье колонны делится на такие фракции, для ректификации которых при заданном хладагенте и исходных термодинамических параметрах состояния требуются минимальные затраты на сжатие этого сырья до состояния газожидкостной смеси.

2. Для высокой четкости разделения ректификата и остатка колонны предпочтительно, чтобы они были примерно равны по мольному расходу (*правило деления сырья пополам*).

3. Близкокипящие компоненты при требуемой высокой чистоте получаемых продуктов в технологической схеме разделяют последними в колоннах с наибольшим числом тарелок.

Газофракционирующая установка (ГФУ) (рис. 6) предназначена для разделения предельных газов, таких как жирный газ и нестабильная головная фракция с установок атмосферной перегонки нефти, а также газ каталитического риформинга.

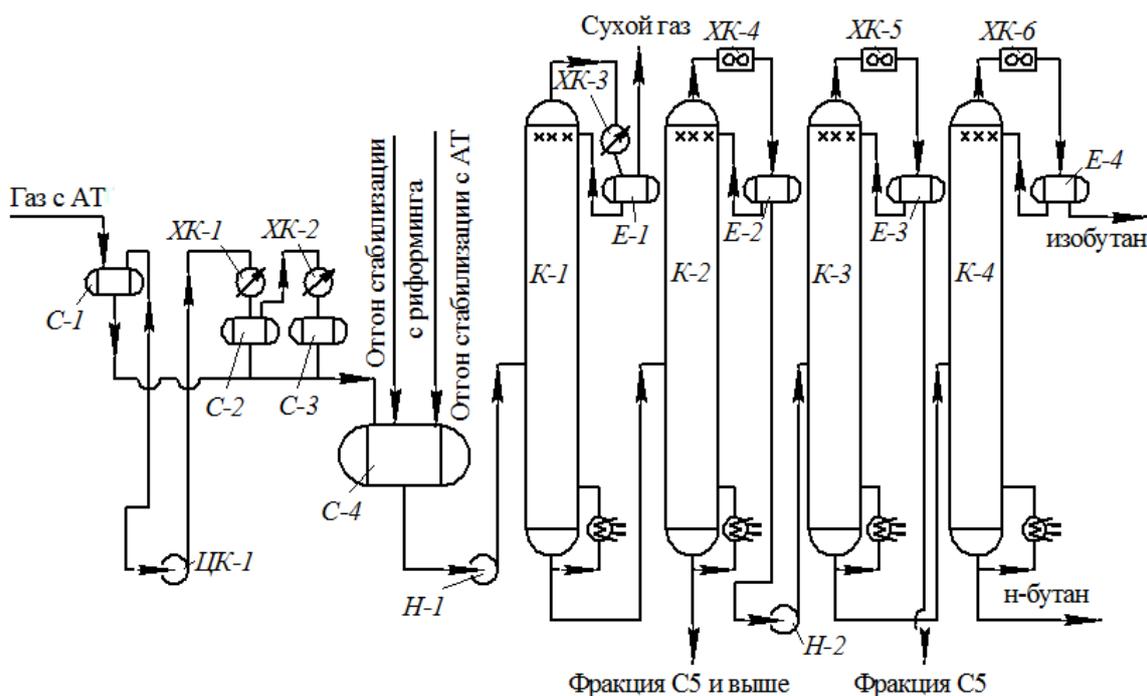


Рис. 6. Технологическая схема газофракционирующей установки.
Аппараты: ЦК-1 – газовый компрессор; ХК-1 – водяной холодильник; ХК-2, ХК-3 – аммиачные холодильники; ХК-4, ХК-5, ХК-6 – воздушные холодильники; С-1, С-2, С-3, С-4 – сепараторы – сборники жидкого газа; К-1 – деэтаннизатор; К-2 – дебутаннизатор; К-3 – пропановая колонна; К-4 – изобутановая колонна; Е-1, Е-2, Е-3, Е-4 – емкости орошения; Н-1, Н-2 – насосы

Все газообразные компоненты подвергаются компримированию (сжатию в газовом компрессоре) в ЦК-1 с последующим охлаждением

в водяном холодильнике ХК-1 и аммиачном холодильнике ХК-2 до 4 °С. К сжиженному газу в сборнике С-4 присоединяются нестабильные жидкие отгоны стабилизации с установок АТ и риформинга, и этот поток направляется в *колонну-деэтанализатор* К-1. Она работает в режиме неполной конденсации головного продукта – метан-этановой фракции. Аммиачный холодильник ХК-3 охлаждает «головной погон» до 0 °С. Конденсат (этан) циркулирует в виде орошения, а балансовое количество сухого газа уходит в емкость Е-1. Деэтанализированный остаток поступает на разделение в колонну К-2, она служит для отделения пропан-бутановой фракции от УВ C₅₊. Головной погон К-2 частично служит для орошения этой колонны, а оставшееся количество поступает в пропановую колонну К-3. В колонне К-4 происходит разделение изобутана и н-бутана. В табл. 1 приведены параметры работы колонн ГФУ.

Основные управляющие параметры процессов в ректификационных колоннах (табл. 1): давление, температура и флегмовое число. Давление в емкости орошения колонны определяется требуемым составом орошения и дистиллята, отбираемого на сторону. Давление в колонне на 2...3 атм. выше, чем в емкости орошения. Температурный режим в колонне тем выше, чем выше давление в ней. С увеличением числа теоретических тарелок и флегмового числа четкость ректификации возрастает. Целесообразно увеличивать число тарелок, уменьшая флегмовое число. Флегмовое число должно быть не более чем на 10...20 % выше минимального. Число реальных тарелок в колоннах – 60...180 шт.

Таблица 1

Режимные параметры колонн ГФУ

Колонна	Температура, °С		Давление, МПа	Число тарелок
	верх	низ		
К-1	26...30	130...140	2,6	45
К-2	70	150...160	1,3	45
К-3	60	114	2,2	60
К-4	68	83	1,1	60

ГФУ непригодна для высокого содержания метана в газе (например, это газы термического крекинга, коксования), т. к. в емкости орошения колонны-деэтанализатора вследствие высокого парциального давления не удастся достичь даже частичной конденсации газа. Поэтому в схему необходимо включить узел предварительного выделения метан-этановой фракции с помощью абсорбента. Использование *фракционирующего абсорбера (деэтанализатора)* (рис. 7) позволяет сочетать процесс абсорбции C₃-компонентов с десорбцией сухого газа.

Фракционирующий абсорбер представляет собой комбинированную колонну, в верхнюю часть которой поступает холодный абсорбент, а в нижнюю подается тепло. Жирный газ подается в среднюю часть аппарата.

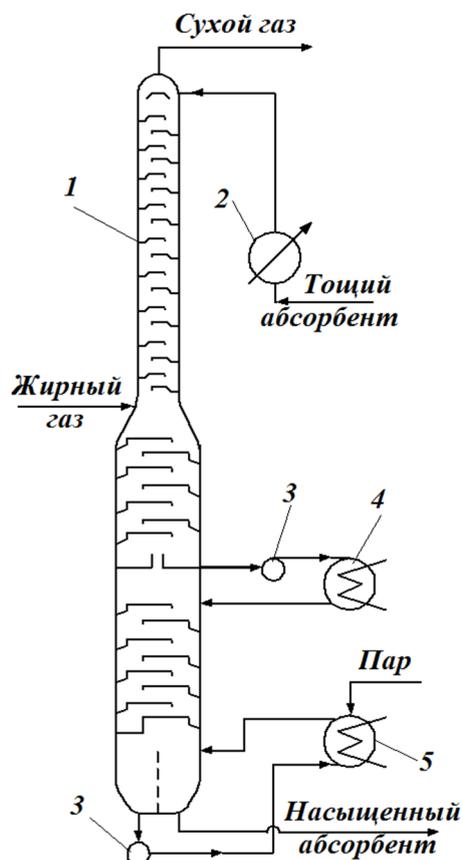


Рис. 7. Фракционирующий абсорбер (деэтанализатор):
1 – колонна; 2, 4 – холодильники абсорбента; 3 – насосы; 5 – кипятильник

В результате многоступенчатого контакта газовой и жидкой фаз в верхней части аппарата поглощается наиболее тяжелая часть газа. Насыщенный абсорбент, стекая вниз, встречается с горячими парами, десорбированными из жидкости. С верха аппарата уходит сухой газ (C_1-C_2), а снизу вместе с тощим абсорбентом выводят углеводороды C_3-C_4 .

Принципиальная схема газофракционирующей установки абсорбционно-ректификационного типа (так называемая *абсорбционно-газофракционирующая установка, АГФУ*) приведена на рис. 8.

Жирный газ из газосепаратора поступает в каплеотбойник 1, далее на блок очистки МЭА, и потом компрессором подается в ГФА (газофракционирующий абсорбер 3). Туда же в качестве орошения подается нестабильный бензин из емкости 2, а также (несколько выше газа) конденсат, образовавшийся в результате компрессии жирного газа и жидкость из каплеотбойника.

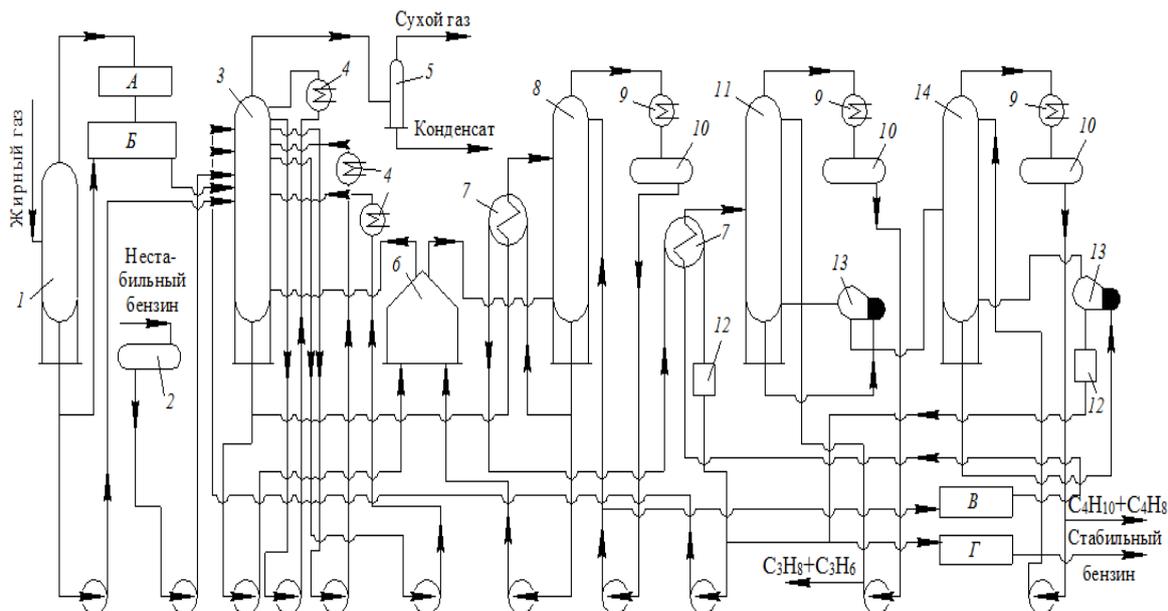


Рис. 8. Принципиальная схема АГФУ:

- 1 – каплеотбойник; 2, 10 – емкости; 3 – газофракционирующий абсорбер;
 4 – холодильники циркулярного орошения; 5 – газосепаратор;
 6 – трубчатая печь (ребойлер); 7 – теплообменники; 8 – стабилизатор;
 9 – холодильники-конденсаторы; 11 – пропановая колонна;
 12 – холодильники; 13 – ребойлеры; 14 – бутановая колонна.
 Блоки: А – блок очистки газа моноэтаноламином; Б – компрессорная;
 В – блок очистки и осушки отгона стабилизации;
 Г – блок защелачивания стабильного бензина

В абсорбере действует схема трех циркулирующих орошений (для съёма тепла абсорбции). Циркулирующие потоки охлаждают водяной холодильник 4 и возвращаются на вышележащую тарелку. Сухой газ проходит через газосепаратор 5, где отделяется конденсат и уходит в газовую смесь завода. Деэтанализованный бензин подогревают в теплообменнике 7 и подают в стабилизирующую колонну 8 (дебутанизатор). Печь 6 служит ребойлером для колонн 3 и 8; стабильный бензин проходит через теплообменник 7, отдает тепло нестабильному бензину и сырью пропановой колонны, охлаждается в холодильнике 12 и направляется в блок Г (защелачивания). Головная фракция (отгон) конденсируется в холодильнике 9 и идет на орошение колонны 11. Балансовое количество отгона направляется последовательно на очистку моноэтаноламина (МЭА) раствором щелочи и на осушку диэтиленгликолем (ДЭГ). Затем отгон, состоящий из фракций C_3 , C_4 , направляют в колонну 11, где отделяется пропан-пропиленовая фракция, которая после охлаждения и конденсации выводится. Остаток из колонны 11 перетекает в колонну 14, где выделяется бутан-бутиленовая фракция и более тяжелая часть.

2.5. Термические и термокаталитические превращения низших парафиновых углеводородов

Схема химических превращений низших парафиновых углеводородов в термических и термокаталитических процессах представлена на рис. 9.

Очевидно, что одним из перспективных направлений современной газохимии является развитие GTL-технологии, т. е. получения из газообразных углеводородов жидких продуктов, в том числе моторных топлив. В настоящее время актуальным остается направление синтеза различных углеводородов из CO и H₂.

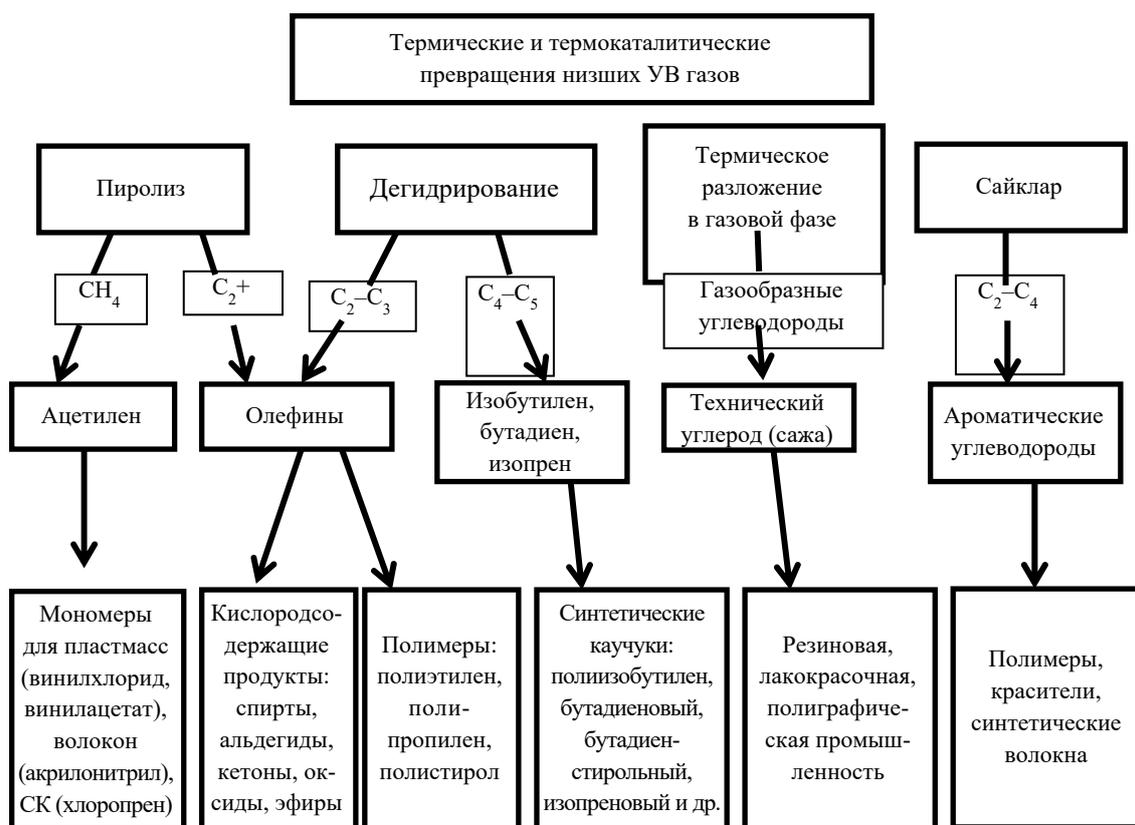


Рис. 9. Схема превращений низших парафиновых углеводородов

2.6. Синтез-газ и химические продукты на его основе

Синтезы на основе оксидов углерода и водорода дают возможность из простейших газов (CO, CO₂ и H₂) получать множество продуктов (рис. 10). Например, углеводороды – от газообразного метана до твердых высокоплавких парафинов. Кроме парафиновых углеводородов, синтезируют спирты – от метанола до эйкозанола и выше [(CH₃(CH₂)₁₉OH – эйкозаноловый спирт)], карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны. Потребность в этих продуктах исчисляется миллионами тонн в год.

В настоящее время химическая технология процессов на основе CO, CO₂ и H₂ развивается по двум основным направлениям:

- 1) создание новых высокоселективных и активных катализаторов для синтеза индивидуальных химических соединений и высококачественных моторных топлив;
- 2) совершенствование технологии превращения оксидов углерода и H₂ на уже созданных катализаторах.

Основными промышленными процессами, в которых используется синтез-газ как исходное сырьё, являются производства метанола, высших спиртов методом оксосинтеза.

Практически из любого топлива (твёрдого, жидкого или газообразного) при газификации с водяным паром и кислородом можно получить смесь водорода и CO. Соотношение CO:H₂ можно изменять в любых необходимых пределах, выбирая условия газификации топлива или конверсии CO.

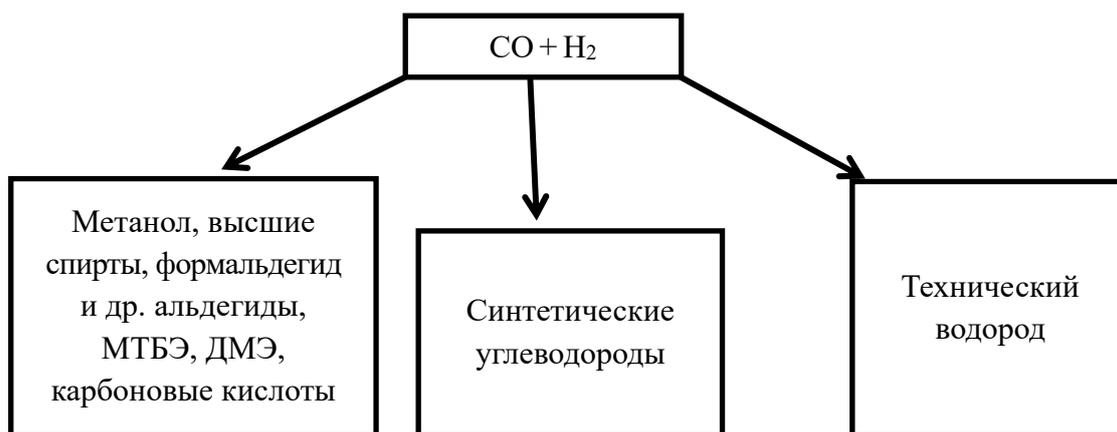


Рис. 10. Направления использования синтез-газа

В 1908 г. Е.И. Орлов получил этилен при взаимодействии CO и H₂ в присутствии Ni–Pd-катализатора, в 1913 г. из CO и H₂ на Fe-катализаторе получен метанол и другие кислородсодержащие соединения. В 1922–1924 гг. были пущены первые промышленные установки синтеза метанола. В 1922–1926 гг. Ф. Фишер и Г. Тропш разработали технологический процесс синтеза углеводородов из CO и H₂. В 1934 г. фирма Ruhrchemie построила первую опытную установку синтеза углеводородов.

Синтезы органических соединений из CO и H₂ являются каталитическими процессами. В качестве катализаторов используются металлы, способные к образованию хемосорбционной связи с CO и H₂. Для этой цели особенно пригодны переходные металлы с 3d- и 4f-электронами. Наиболее распространены две группы катализаторов: Co и Ni; Fe–Cu.

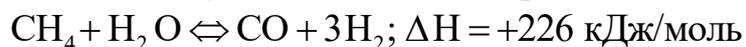
Существенным недостатком этого процесса является невысокая селективность. Поэтому работы в этой области направлены на повышение селективности процесса с целью получения высококачественного сырья для химической промышленности, и прежде всего на создание модифицированных катализаторов, которые позволят преимущественно синтез низших олефинов.

Основные способы производства синтез-газа:

- 1) паровая конверсия;
- 2) углекислотная конверсия;
- 3) парциальное окисление.

Паровая конверсия метана

В основе лежит следующая химическая реакция:



Катализаторы: переходные металлы (Co, Ru, чаще используют Ni).

Для реализации этого процесса используют трубчатые или шахтные реакторы, процесс проводят при температуре около 800 °С.

Принципиальная технологическая схема паровой конверсии метана приведена на рис. 11.

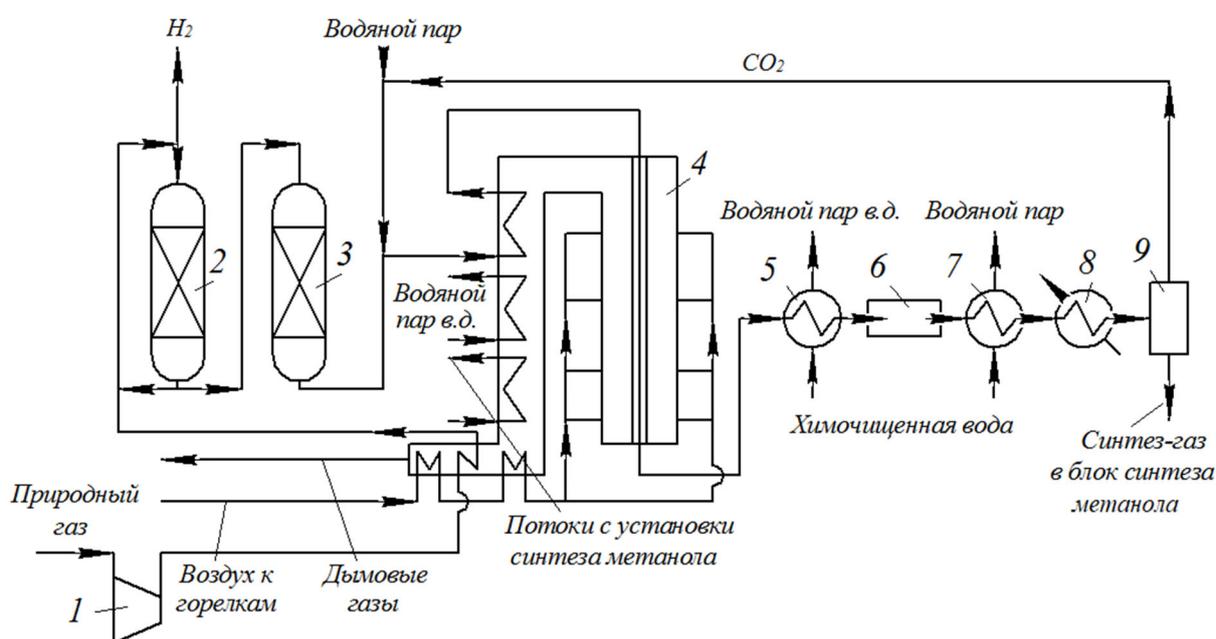


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема паровой конверсии метана.

Аппараты: 1 – компрессор; 2 – реактор гидрирования сернистых соединений;

3 – реактор очистки от сероводорода; 4 – печь конверсии;

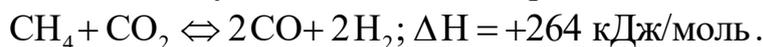
5, 7 – котлы-утилизаторы; 6 – кипятильники отделения ректификации

метанола-сырца; 8 – подогреватель питательной воды; 9 – очистка от CO₂

Природный газ компримируется компрессором 1 до 2,3...2,5 МПа, подогревается в дымоходе печи конверсии 4 за счет тепла отходящих газов и направляется на очистку от сернистых соединений в реактор гидрирования 2. После этого сырьё направляется в реактор 3, где обессеривание осуществляется на оксиде Zn при 400 °С. Если гидроочистка не нужна, газ сразу направляется в реактор 3. Далее углеводородное сырьё смешивается с водяным паром и небольшим количеством CO₂ и в конвекционной печи подогревается до температуры 500...550 °С, после чего поступает в радиантные трубы печи конверсии, заполненные Ni-катализатором. Температура на выходе из печи конверсии равна 800...850 °С. Дымовые газы из радиантной камеры печи поступают в камеру конвекции, где обогрывается смесь. Синтез-газ из печи проходит через котлы-утилизаторы 5,7, где генерируется водяной пар высокого и низкого давления. Этот пар обогрывает кипятильник.

Углекислотная конверсия

В основе лежит следующая химическая реакция:



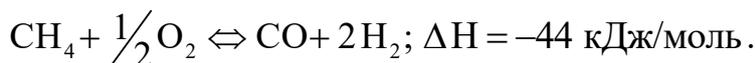
В промышленности этот способ используется реже, но основным преимуществом является производство газа (CO : H₂) с соотношением ключевых компонентов 1 : 1. Такой состав позволяет использовать синтез-газ в реакциях гидроформилирования олефинов.

Катализаторы: оксиды металлов; системы на основе Mn, такие как CaO + MnO/Al₂O₃ или Mg/Al₂O₃.

Процесс проводят при температуре около 800 °С.

Парциальное окисление метана

В основе лежит реакция окисления:



Недостатки процесса: высокая стоимость кислорода, взрывоопасность, возможность локального перегрева и разрушения катализатора (т. к. процесс экзотермичный), возможность образования углерода из газовой фазы.

Катализаторы: Ni-содержащие.

Процесс проводят при температуре около 750 °С.

2.7. Синтез Фишера–Тропша

Первые промышленные установки по получению жидкого топлива из каменного угля синтезом Фишера–Тропша были пущены фирмой «Рурхеми» (Германия) в 1936 г. В основе работы этих установок лежало

использование низкотемпературных кобальтовых катализаторов (200 °С) при атмосферном давлении.

Во время Второй мировой войны в Германии, отрезанной от источников нефти, интенсивно развивалось направление получения синтетического топлива из угля (уголь был источником синтез-газа). В 1943 г. в Германии этим методом производили 600 тыс. т бензина и дизельного топлива. После войны заводы по получению топлива методом Фишера–Тропша некоторое время работали. Три завода были вывезены в СССР по репарациям и смонтированы в Ангарске, Салавате и Новочеркасске. В настоящее время эти установки закрыты в связи с тем, что получение жидкого топлива из нефти значительно дешевле.

Единственной страной, продолжающей крупномасштабное производство углеводородов по методу Фишера–Тропша, является ЮАР. Это объясняется тремя причинами:

- 1) действовавшим длительное время эмбарго на ввоз нефти в знак протеста против апартеида в ЮАР;
- 2) удаленностью от источников нефти;
- 3) наличием богатых залежей дешевого угля.

В 1955 г. в Сасолбурге (ЮАР) фирма САСОЛ (SASOL – Suid Arrikaanse Steenkool Olie en Gaskorporasie) ввела в строй первый завод по выпуску жидкого топлива из угля методом Фишера–Тропша. Уголь поступает непосредственно из угольных копей по транспортеру для получения синтез-газа. Затем были построены заводы САСОЛ-2 и САСОЛ-3. В настоящее время в ЮАР производят этим методом 5...6 млн т в год углеводородов. Производство в ЮАР ориентируется не столько на моторное топливо, сколько на получение отдельных более ценных фракций, например низших олефинов.

В последнее время в связи с ростом цен на нефть и предстоящим исчерпанием ее источников интерес к синтезу Фишера–Тропша на основе синтез-газа из природного газа или угля снова возобновился.

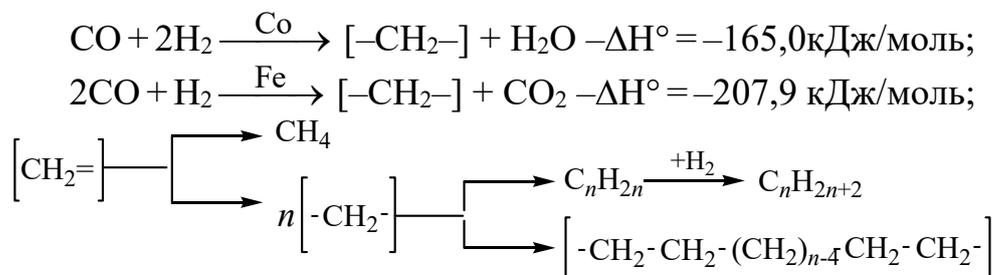
В 1993 г. в г. Бинтулу (Малайзия) запущен процесс «Шелл» мощностью 470 тыс. т в год, в котором получают воскообразные углеводороды, а затем из них – дизельное топливо. Компании «Сасол» и «Филипс Петролеум» объявили о строительстве большого завода по производству углеводородов в Катаре в 2002 г.

В настоящее время возобновился интерес к превращению природного газа на месте добычи с последующей транспортировкой жидких углеводородов.

Основная задача синтеза на основе СО и водорода – разработка более эффективных катализаторов, дающих высокий выход углеводородов изостроения и углеводородов с высокой температурой плавления (75...80 °С). Особое место занимают катализаторы для синтеза олефинов C₂–C₄.

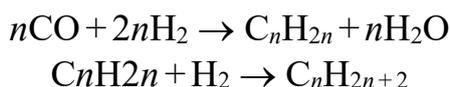
Синтез углеводородов из CO и H₂ – гетерогенно-каталитический процесс, протекающий с большим выделением тепла. Реакции могут протекать при атмосферном и повышенном давлениях в интервале температур 160...375 °С, в зависимости от катализатора, используемого в процессе.

Схематически синтез на Co- и Fe-катализаторах представляется следующим образом:

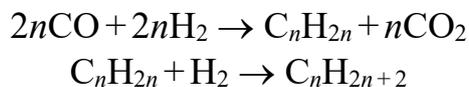


Суммарно процессы синтеза могут быть представлены в виде следующих реакций:

- для кобальтовых и никелевых катализаторов:



- для железных катализаторов:



Состав исходного синтез-газа очень сильно влияет на состав продуктов.

При использовании Fe-катализатора и меньшем количестве H₂ в газовой фазе можно получать продукты с большим содержанием олефинов. Механизм процесса на железном катализаторе можно описать следующим образом.

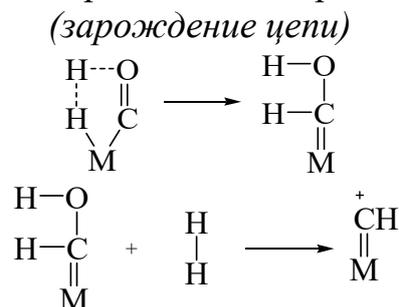
Первоначальной стадией синтеза является одновременная хемосорбция CO и H₂ на катализаторе. Её можно представить как комплекс сложных параллельных и последовательно протекающих реакций.

Затем происходит образование первичного комплекса, приводящее к ослаблению связи C–O.

Образовавшийся первичный комплекс является началом зарождения углеводородной цепочки. Рост цепи происходит путем конденсации и полимеризации.

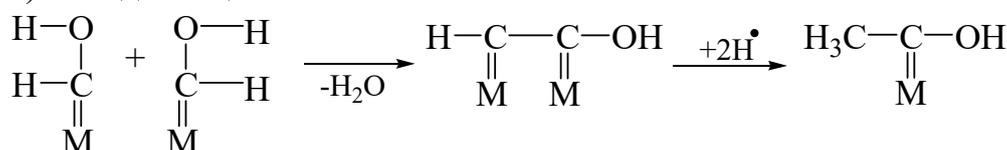
Завершающая стадия, обрыв цепи, происходит за счет гидрирования или взаимодействия растущей цепи с молекулами продуктов синтеза и последующей десорбции их с поверхности катализатора.

При этом может образоваться два основных поверхностных соединения, содержащих и не содержащих кислород:

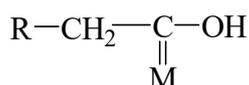


Далее рост углеводородных цепей осуществляется за счёт взаимодействия этих комплексов на поверхности катализатора:

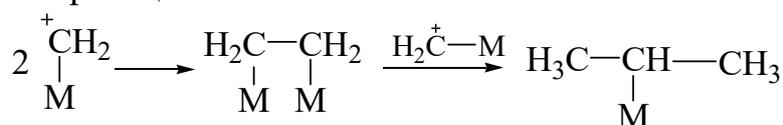
1) конденсация



и т. д. до



2) полимеризация



Механизмы могут быть разными, в зависимости от формы активации молекул CO и H₂. В результате первичными продуктами синтеза могут быть углеводороды, спирты и альдегиды.

Различие стехиометрических уравнений реакции на катализаторах группы кобальта и железа объясняется тем, что на Fe-катализаторе, кроме основной реакции (CO + 2H₂ → [-CH₂-]_n + H₂O), идут реакции конверсии CO водяным паром: CO + H₂O → CO₂ + H₂, -ΔH = -39,8 кДж/моль, и суммарный процесс описывается стехиометрическим уравнением:



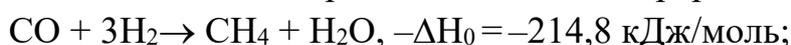
Стехиометрический выход углеводородов по этой реакции составляет 208,5 г/м³ смеси CO и H₂.

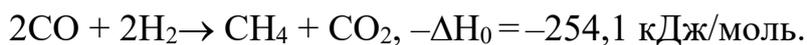
Возможно образование углеводородов и при гидрировании CO₂:



Стехиометрический максимальный выход углеводородов для данной реакции составляет 156,25 г/м³ смеси CO и H₂.

Нежелательным побочным процессом является гидрирование CO до CH₄:





Синтез осложняется также образованием углерода по реакции Будара:



Термодинамически вероятны все рассмотренные направления, т. к. во всех процессах получения углеводородов или кислородсодержащих соединений из смеси СО и Н₂ происходит резкое уменьшение свободной энергии системы.

Синтез углеводородов из СО и Н₂ протекает с уменьшением объема. Поэтому увеличение давления будет способствовать преимущественно образованию веществ с большей молекулярной массой, а также увеличению степени превращения исходного сырья.

Верхняя температура синтеза ограничивается нежелательным образованием сажи и метана. Поэтому нерационально проводить процесс при температуре выше 250...300 °С. Уменьшение времени контакта приводит к повышению выхода спиртов, олефинов и углеводородов с короткой цепью.

Сложность реакций Фишера–Тропша и большое число факторов, влияющих на них (давление, температура, состав исходного синтез-газа, время контакта и т. д.) затрудняют описание макрокинетики процесса. Составить универсальное кинетическое уравнение для реакции ФТ невозможно. Для каждого типа катализаторов и вида процесса имеются свои уравнения, справедливые только в ограниченной области параметров. Для макрокинетики имеет значение передвижение вещества внутри пористой системы катализатора, заполненной жидкими углеводородами. Реагенты растворяются, диффундируют в порах и реагируют друг с другом.

Полученные кинетические уравнения в значительной степени эмпиричны.

В. Брютц предложил уравнение скорости реакции на кобальтовом катализаторе:

$$r = k \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CO}}}, \quad (2)$$

где k – константа скорости суммарной реакции; P_{H_2} и P_{CO} – парциальные давления.

По данным Г. Сторча, Н. Голамбика, Р. Андерсона,

$$r = \frac{a \cdot b \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}{1 + b \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}, \quad (3)$$

где a – результат умножения поверхности катализатора на скорость десорбции углеводородных цепочек с этой поверхности; b – константа равновесия образования цепочек.

Элиот предложил эмпирическое уравнение, вполне удовлетворительно описывающее кинетику синтеза углеводородов на платиново-железном катализаторе ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$):

$$-\lg(1-u) = kP / G, \quad (4)$$

где u – доля превращенного синтез-газа; k – константа скорости; P – давление, МПа; G – объемная скорость подачи синтез-газа, ч^{-1} .

Константа скорости k может быть вычислена по формуле

$$k = A \cdot \exp(-E / RT),$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – суммарная энергия активации, равна 83,7 кДж/моль; R – газовая постоянная; T – температура, К.

Экспериментальные данные лучше всего описываются уравнением Р. Андерсона в широкой области рабочих условий и на различных Fe-катализаторах:

$$r = kP_{\text{H}_2} \theta_{\text{M}} = \frac{P_{\text{H}_2}}{1 + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{CO}}}, \quad (5)$$

где θ_{M} – доля железа, находящегося в активной зоне катализатора в металлическом состоянии (свободное железо, карбид, нитрид железа).

На основании всех приведенных кинетических уравнений можно сделать следующее заключение: скорость синтеза углеводородов и выход продуктов с единицы объема катализатора за единицу времени повышается с увеличением давления и температуры (температурные коэффициенты определены для скорости синтеза на Co- и Fe-катализаторах и равны 1,6...1,8 на 10 °С).

Влияние различных факторов на направление синтеза углеводородов из CO и H₂ отражено в табл. 2.

Таблица 2

Влияние различных факторов на синтез углеводородов из CO и H₂

Факторы	Влияние на синтез
Повышение температуры	Ускорение реакции, повышение выхода CH_4 , сильный разогрев катализатора при плохом теплоотводе, снижение выхода углеводородов до 0, резкое увеличение степени конверсии CO по реакции $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$
Повышение H_2 в газе	Снижение общего выхода углеводородов, ускорение реакции, повышение выхода CH_4 и парафинов
Повышение объёмной скорости	Снижение выхода углеводородов, повышение выхода газообразных продуктов. Появление спиртов в продуктах реакции

Факторы	Влияние на синтез
Повышение содержания СО в газе	Снижение общего выхода углеводородов, замедление скорости реакции, повышение выхода олефинов
Увеличение содержания инертных примесей	До 15 % – особого эффекта нет, выше 15 % – линейное снижение выхода, повышение содержания газообразных продуктов

Принципиальная технологическая схема синтеза жидкого топлива из синтез-газа на железном катализаторе со стационарным слоем катализатора приведена на рис. 12.

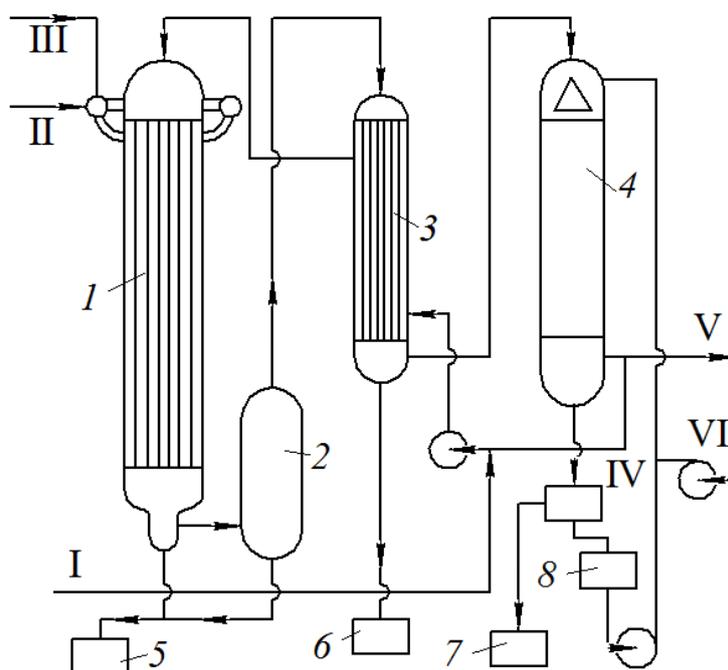


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема СЖТ на железном катализаторе (стационарный слой).

Аппараты: 1 – реактор; 2 – мультициклон; 3 – теплообменник; 4 – конденсатор; 5 – сборник парафина; 6 – сборник высококипящих углеводородов; 7 – сборник легких углеводородов; 8 – сборник реакционной воды.
Потоки: I – синтез-газ; II – питательная вода; III – пар; IV – циркулирующий газ; V – остаточный газ; VI – щелочь

Исходный синтез-газ смешивают в соотношении 1 : 2,5 с циркулирующим газом, компримируют до 2,5 МПа и через теплообменник вводят в кожухотрубный реактор; в трубки реактора загружено 40 м³ катализатора, который непрерывно работает 9...12 месяцев с постепенным повышением температуры от 220 до 250 °С. Конструкционное оформление реактора обусловлено тем, что синтез Фишера–Тропша –

сильно экзотермичный процесс. Конверсия синтез-газа при этих условиях достигается 65...73 %. Производительность одного реактора составляет 250 т/сутки углеводородов C_{2+} . В основном получают высокомолекулярные твердые парафины-церезины.

Принципиальная технологическая схема синтеза Фишера–Тропша в газовой фазе с взвешенным слоем катализатора приведена на рис. 13.

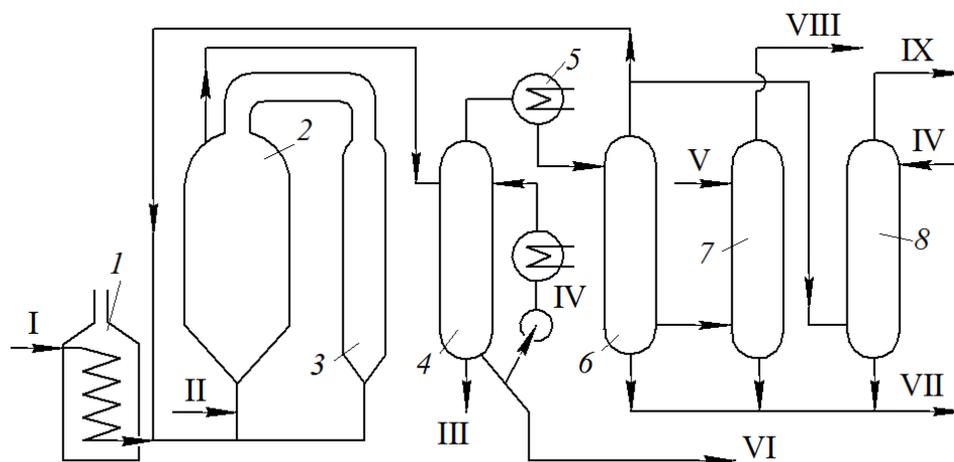


Рис. 13. Принципиальная технологическая схема синтеза Фишера–Тропша в газовой фазе (взвешенный слой).

Аппараты: 1 – подогреватель; 2 – реактор; 3 – холодильник;

4 – колонна-сепаратор; 5 – конденсатор; 6 – разделительная колонна;

7 – колонна для промывки бензина; 8 – колонна для промывки газа.

Потоки: I – синтез-газ; II – ввод свежего катализатора;

III – суспензия катализатора; IV – циркулирующее масло;

V – вода; VI – вода и водорастворимые продукты; VII – тяжелое масло;

VIII – бензин; IX – отходящий газ

Синтез-газ вводят в реактор вместе с порошковым катализатором; процесс проводят при температуре 310...350 °С и давлении 2...3 МПа. Продукты реакции и катализатор поступают в колонну-сепаратор, оборудованную циклонами. Отвод тепла осуществляется при помощи двух холодильников, через которые циркулирует масло. Срок службы катализатора составляет 30...45 суток. Основные продукты – бензин, дизельное топливо, кислород и кислородосодержащие соединения.

Выбор реактора синтеза Фишера–Тропша

В настоящее время стоит проблема выбора оптимальной конструкции реактора для проведения синтеза Фишера–Тропша. Наиболее распространены следующие типы реакторов для проведения экзотермических процессов: суспензионные, реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора и трубчатые.

Суспензионные реакторы отличаются простотой конструкции. Процессы внутренней диффузии не оказывают существенного влияния на протекание и селективность реакций. К достоинствам следует отнести обеспечение изотермичности процесса. Но при этом существуют ограничения по концентрации катализатора в суспензии (до 20...25 % мас.). Реакторы имеют большую высоту (более 20 м) и плохо поддаются масштабированию.

Реакторы с псевдооживленным слоем катализатора мало перспективны, т. к. отличаются сложностью и дороговизной конструкции, низким содержанием катализатора в реакционном объеме и низким сроком службы катализатора.

К преимуществам *трубчатых реакторов* (рис. 14) следует отнести: простоту масштабирования; большой опыт отечественной и зарубежной промышленности в изготовлении и эксплуатации; долгий срок службы катализатора; изотермичность; высокую концентрацию катализатора в единице реакционного объема.

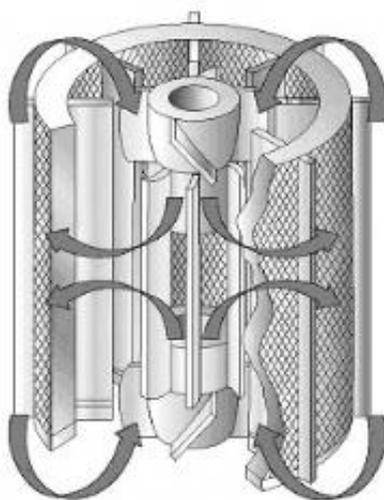


Рис. 14. Трубчатый реактор для каталитических превращений

Вместе с тем промышленный реактор состоит из большого количества трубок (около 1000 штук длиной 10 м, диаметром 60 мм), что влечет высокие капитальные вложения, высокое гидравлическое сопротивление, сложность загрузки и выгрузки катализатора.

2.8. Синтез метанола

Метанол – ценный крупнотоннажный продукт, находящий широкое применение в различных отраслях промышленности.

30 % этого продукта расходуется на производство формальдегида. На основе метанола получают метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ),

CH₃COOH, ионно-обменные смолы и т. д. Метанол используется как экстрагент, расслаиватель, гидратообразователь.

Мировое производство метанола составляет около 30 млн т в год. В США, Германии, Китае, Японии ограничено используется топливо М-85 (85 % метанола + 15 % бензина), М-100 (в гоночных автомобилях). Процесс получения метанола разработан в Германии в 1926 г., впервые он был реализован на Zn/Cr-катализаторе при температуре 300...350 °С и давлении 300...500 атм.

Теоретические основы процесса

В отличие от синтеза Фишера–Тропша, где на поверхности катализатора нужно получить [CO]^{δ-} (поверхностный карбонил), в синтезе метанола окись углерода должна иметь форму [CO]^{δ+}. Поэтому в состав катализатора должен входить акцептор электронов.

Например, в состав каталитической системы, где активный металл-катализатор находится в оксидной форме, можно внести алюминий или цинк, который жестко связывает кислород в кристаллической решетке, не давая восстановить основной металл.

При адсорбции СО в положительно заряженной форме образуется только σ-связь, но степень восстановления металла-катализатора мала, у него нет свободных электронов, наоборот, он оттягивает на себя электроны с СО, обеспечивая эффективный положительный заряд δ⁺ (рис. 15).

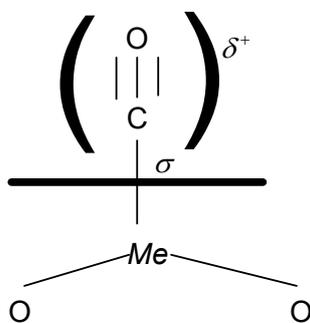


Рис. 15. Схема активации СО в синтезе метанола

Для получения водорода с эффективным зарядом δ⁻ применяется огромное давление (500...700 атм), чтобы он (водород) растворился в приповерхностном слое катализатора (рис. 16).

Наличие Cr или Al не позволяет восстановить металл-катализатор, что обеспечивает стабильность системы.

Глубина восстановления полупроводниковых систем (оксиды металлов) оценивается уровнем Ферми, который отражает условное количество коллективных электронов, находящихся в приповерхностном

слое полупроводника. Чем глубже восстановлен полупроводник, тем выше уровень Ферми, тем больше коллективных электронов.

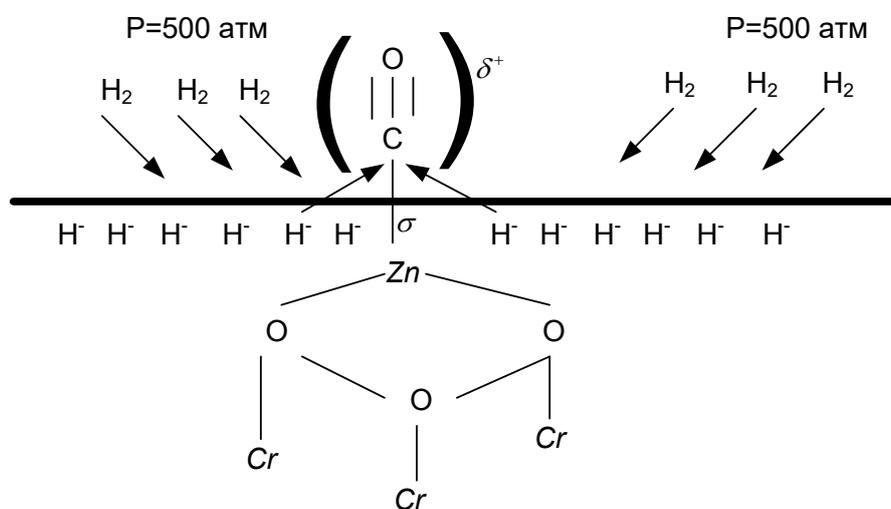


Рис. 16. Схема поверхностного механизма синтеза метанола

Наблюдаемая скорость синтеза CH₃OH практически пропорциональна парциальному давлению H₂, то есть скорости его растворения. При этом наблюдается лишь один барьер – энергетический (растворение H₂). Структурного барьера нет. Именно поэтому процесс характеризуется высокой производительностью: примерно 200...500 кг CH₃OH на 1 кг катализатора в час.

Таким образом, активированный водород атакует σ-связь с образованием промежуточных продуктов (рис. 17).

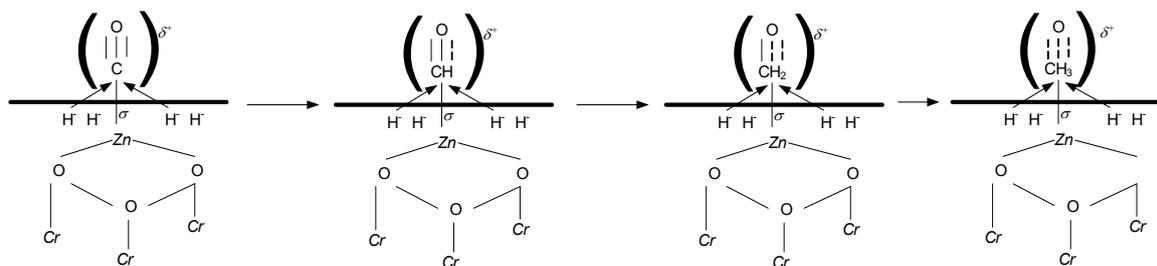


Рис. 17. Схема поверхностного механизма синтеза метанола

Основное современное направление производства метанола – низкотемпературный синтез при среднем давлении 50...100 атм, температуре 240...280 °C, на Zn/Cu-катализаторах.

С одной стороны, для увеличения скорости растворения H₂ нужно увеличить степень восстановления катализатора. С другой стороны, это приведет к наличию свободных электронов и образованию π-связей с получением парафинов (как в синтезе Фишера–Тропша).

Поэтому наиболее эффективным считается Zn/Cu/Al-катализатор, работающий при давлении 82 атм и температуре 320...350 °С. При этом в исходный синтез-газ необходимо добавлять 8 % CO₂ для подкисления металлических центров и удаления с поверхности катализатора поверхностного карбонила CO^{δ-}.

Технологическое оформление процесса

Принципиальная технологическая схема установки синтеза метанола представлена на рис. 18.

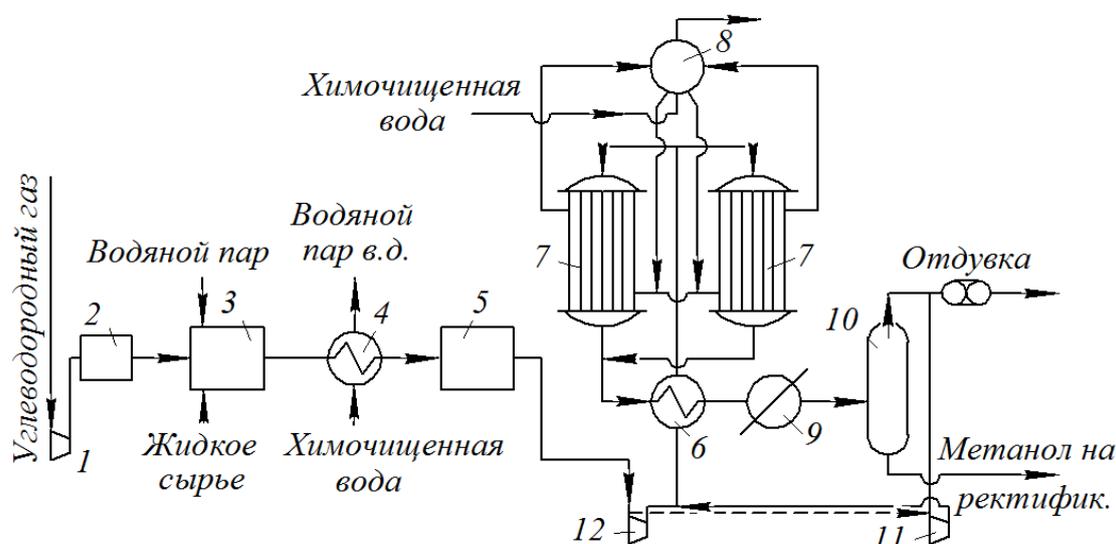


Рис. 18. Принципиальная технологическая схема установки синтеза метанола при низком давлении:

- 1, 11, 12 – компрессоры; 2 – блок очистки; 3 – блок конверсии метана; 4 – котел-утилизатор; 5 – блок очистки и доохлаждения синтез-газа; 6 – теплообменник; 7 – реакторы синтеза метанола; 8 – паросборник; 9 – холодильник; 10 – газосепаратор

Перспективы развития синтезов из CO и H₂

Основной проблемой синтеза из оксида углерода и водорода является низкая селективность по целевым продуктам. Для решения данной проблемы ведутся разработки катализаторов, которые позволяют выделить перспективные направления развития синтеза.

Большое практическое значение имеет создание таких катализаторов, в присутствии которых, наряду с алифатическими углеводородами нормального строения, образуются ароматические, циклопарафиновые и изопарафиновые углеводороды.

Актуальным направлением в области синтеза из CO и H₂ является разработка катализаторов прямого синтеза низших олефинов – этилена,

пропилена, бутенов, являющихся сырьём для химической и нефтехимической промышленности.

С точки зрения производства синтетического топлива очень перспективен синтез кислородсодержащих соединений, в первую очередь метанола; метанол по ряду важных характеристик превосходит лучшие сорта углеводородных топлив, но недостатки – высокая гидрофильность, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам и пластикам.

3. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Из нефти, поступающей с установок промысловой подготовки на нефтеперерабатывающий завод, получают широкий спектр различных нефтепродуктов (высокооктановые бензины, дизельные топлива, авиационные керосины, битумы, масла, котельные топлива и многое другое). Но предварительно нефть должна быть разделена на фракции – составляющие, различающиеся по температурам кипения (дистилляты). Для этого на НПЗ существуют установки первичной переработки нефти.

Установки первичной переработки нефти составляют основу всех нефтеперерабатывающих заводов, от работы этих установок зависят качество и выходы получаемых компонентов топлив, а также сырья для вторичных и других процессов переработки нефти. К примеру, на крупном НПЗ в Западно-Сибирском регионе действуют установки первичной переработки нефти АВТ-6, АВТ-7, АВТ-8, АТ-9, АВТ-10.

Фракционный состав является важным показателем качества нефти. Нефть «разгоняют» до температур 500...550 °С. Все фракции, выкипающие до 300...350 °С, называют *светлыми* (атмосферная перегонка). Остаток после отбора светлых дистиллятов (выше 350 °С) – *мазутом* (вакуумная перегонка).

Основные нефтяные фракции приведены в табл. 3, а области их применения – в табл. 4.

Таблица 3

Температуры кипения основных нефтяных фракций

Температуры кипения, °С	Фракция
Менее 32	Углеводородные газы
32...180	Бензиновая
180...240	Керосиновая
240...350	Дизельная
350...500	Мазут
Выше 500	Гудрон

Таблица 4

Области применения основных нефтяных фракций

Наименование фракции	Где отбирается	Где используется
Бензиновая	Атмосферная перегонка	После очистки как компонент товарного автобензина и как сырьё каталитического риформинга (получение высокооктановых бензинов), пиролиза (получение олефинов, ароматических углеводородов) и др.

Наименование фракции	Где отбирается	Где используется
Керосиновая	Атмосферная перегонка	После очистки как топливо реактивных авиационных двигателей, для освещения и технических целей
Дизельная	Атмосферная перегонка	После очистки как топливо для дизельных двигателей
Мазут	Атмосферная перегонка (остаток)	В качестве котельного топлива или как сырьё для термического крекинга; для получения масел
Вакуумный газойль	Вакуумная перегонка	Сырьё процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга, компонент товарных мазутов
Гудрон	Вакуумная перегонка (остаток)	Сырьё процессов коксования, гидрокрекинга

3.1. Физико-химические основы процесса ректификации

Ректификацией называется массообменный процесс разделения жидких смесей на чистые компоненты, различающиеся *по температурам кипения*, за счет противоточного многократного контактирования паров и жидкости. Ректификацию можно проводить периодически или непрерывно в башенных колонных аппаратах (до 60 м высотой), снабженных контактными устройствами (тарелками или насадкой).

Место ввода в ректификационную колонну нагретого перегоняемого сырья называют *питательной секцией (зоной)*, где осуществляется однократное испарение.

Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется *концентрационной (укрепляющей)*, а другая – нижняя часть, в которой осуществляется ректификация жидкого потока, – *отгонной (или исчерпывающей) секцией* (рис. 19).

Исходная смесь (нефть), нагретая до температуры питания в паровой, парожидкостной или жидкой фазе, поступает в колонну в качестве питания. Зону, в которую подаётся питание, называют *эвапорационной*, так как там происходит процесс *эвапорации* – однократного отделения пара от жидкости.

Пары поднимаются в верхнюю часть колонны, охлаждаются и конденсируются в *холодильнике-конденсаторе* и подаются обратно на верхнюю тарелку колонны в качестве орошения. Таким образом, в верхней части колонны (*укрепляющей*) противотоком движутся пары (снизу вверх) и стекает жидкость (сверху вниз).

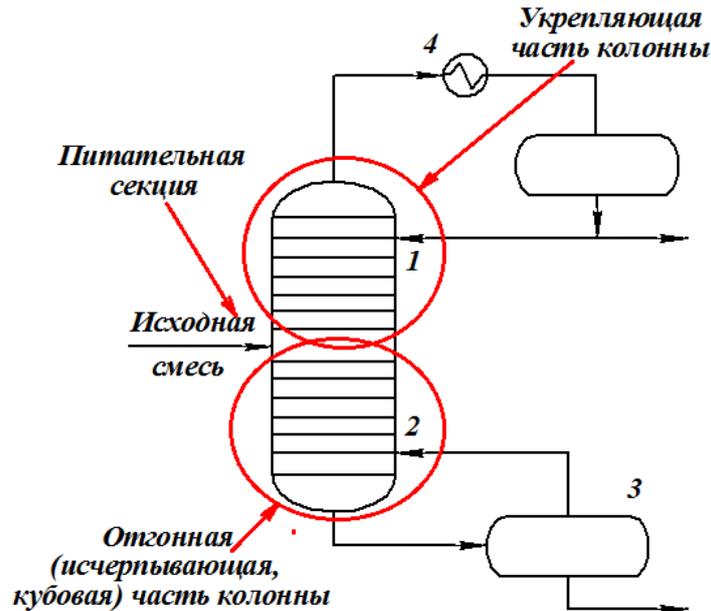


Рис. 19. Схема ректификационной колонны

Стекая вниз по тарелкам, жидкость обогащается высококипящими компонентами, а пары – легкокипящими компонентами. Таким образом, отводимый с верха колонны продукт обогащен легкокипящим компонентом. Продукт, отводимый с верха колонны, называют *дистиллятом*. Часть дистиллята, сконденсированного в холодильнике и возвращенного обратно в колонну, называют *орошением или флегмой*.

Для создания восходящего потока паров в *кубовой* (нижней, отгонной) части ректификационной колонны часть кубовой жидкости направляют в теплообменник, образовавшиеся пары подают обратно под нижнюю тарелку колонны.

В работающей ректификационной колонне через каждую тарелку проходят 4 потока (рис. 20):

- 1) жидкость – флегма, стекающая с вышележащей тарелки;
- 2) пары, поступающие с нижележащей тарелки;
- 3) жидкость – флегма, уходящая на нижележащую тарелку;
- 4) пары, поднимающиеся на вышележащую тарелку.

При установившемся режиме работы колонны уравнение материального баланса представляется в следующем виде:

$$F = D + W. \quad (6)$$

Тогда для низкокипящего компонента

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W. \quad (7)$$

Из полученных уравнений, при известных F и x_F , определяют количество либо дистиллята D , либо кубового остатка W :

$$Fx_F = Dx_D + (F - D)x_W; \quad (8)$$

$$D = \frac{(x_F - x_W)}{x_D - x_W} F; \quad (9)$$

$$W = \frac{x_F - x_D}{x_W - x_D} F. \quad (10)$$

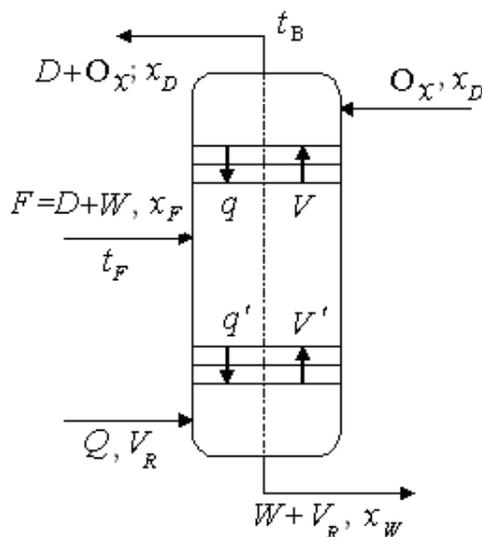


Рис. 20. Схема потоков колонны:

F – количество сырья, подаваемого в колонну;

x_F – массовая концентрация низкокипящего компонента в сырье;

D – количество дистиллята; O_x – количество холодного орошения, подаваемого на верх колонны; x_D – концентрация низкокипящего компонента в дистилляте;

W – количество кубового остатка; x_W – концентрация низкокипящего компонента в кубовом остатке; V_R – количество паров из ребойлера (печи)

для поддержания температуры низа; Q – количество тепла,

подводимое к низу колонны с парами из ребойлера

Для разделения смеси углеводородов с близкими температурами кипения, например аренов, необходима сверхчеткая ректификация (100...150 тарелок).

Для разделения газов используется низкотемпературная ректификация (хладагент – аммиак, пропан).

В основу метода прямой перегонки нефти и мазута на трубчатых установках непрерывного действия положен принцип однократного испарения нефти (или мазута), нагретой до температуры 350...400 °С, с последующей дробной ректификацией смеси паров, их конденсацией и охлаждением.

Рассмотрим обобщенные сведения по теоретическим основам процесса ректификации.

В ректификационных колоннах контактирование потоков пара и жидкости может осуществляться непрерывно (в насадочных колоннах) или ступенчато (в тарельчатых ректификационных колоннах).

В результате каждого контакта компоненты перераспределяются между фазами: пар обогащается низкокипящим, а жидкость – высококипящим компонентом. При длительном контакте и высокой эффективности контактного устройства пар и жидкость, уходящие с тарелки или слоя насадки, могут достичь состояния равновесия, т. е. температуры потоков станут одинаковыми. В этом случае составы компонентов будут связаны уравнениями равновесия (достигается фазовое равновесие). Такой контакт в состоянии фазового равновесия принято называть *равновесной ступенью* или *теоретической тарелкой* (ТТ). Подбирая число контактных ступеней и параметры процесса (температурный режим, давление, соотношение потоков, флегмовое число и др.), можно обеспечить требуемую четкость разделения нефтяных смесей.

Различают простые и сложные колонны.

Простые колонны используются для разделения исходной смеси (сырья) на два продукта.

Сложные колонны разделяют исходную смесь больше чем на два продукта: 1-я – ректификационная колонна с отбором дополнительной фракции непосредственно из колонны в виде боковых погонов; 2-я – ректификационная колонна, у которой дополнительные продукты отбираются из специальных отпарных колонн – стриппингов (рис. 21).

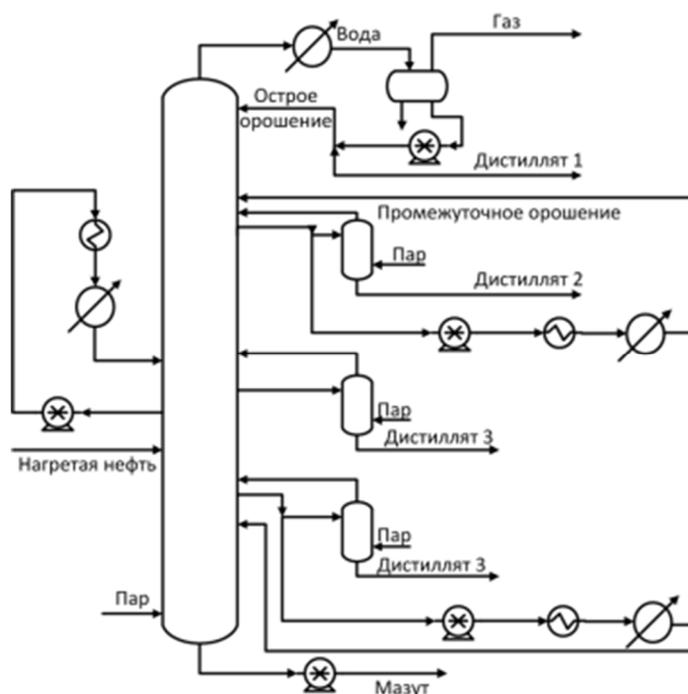


Рис. 21. Сложная ректификационная колонна

Для разделения многокомпонентных смесей на более чем два компонента (фракции) может использоваться одна сложная колонна либо

система простых и сложных колонн, соединенных между собой в определенной последовательности прямыми или обратными паровыми или жидкими потоками. Если не предъявляются сверхвысокие требования к чистоте продукта, для этих целей используют одну простую колонну. Выбор конкретной схемы и рабочих параметров процесса перегонки определяется технико-экономическими и технологическими расчетами с учетом требований по ассортименту и четкости разделения.

Четкость погоноразделения. В нефтепереработке разделительную способность колонны перегонки нефти на топливные фракции оценивают по налеганию температур кипения соседних фракций. Если этот показатель находится в пределах $10...30\text{ }^{\circ}\text{C}$, значит, четкость погоноразделения высокая (косвенный показатель четкости разделения). На разделительную способность ректификационных колонн влияют число тарелок (или высота насадки), флегмовое и паровое число.

Флегмовое число (R) – отношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны ($R = L/D$; L и D – количество флегмы и ректификата).

Паровое число (Π) – отношение контактируемых потоков пара и жидкости в отгонной секции колонны ($\Pi = G / W$; G и W – количество соответственно паров и кубового остатка).

Число тарелок (N) колонны (или высота насадки) определяется числом теоретических тарелок (N^T), обеспечивающим заданную четкость разделения при принятом флегмовом (и паровом) числе, а также эффективностью контактных устройств (обычно КПД реальных тарелок или удельной высотой насадки, соответствующей одной ТТ). Зависимость числа ТТ от флегмового числа колонны можно выразить в виде графика (рис. 22).

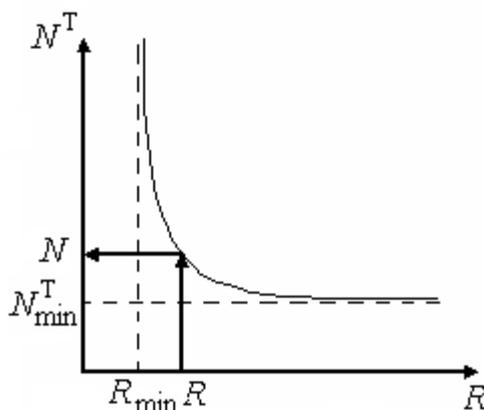


Рис. 22. Зависимость числа теоретических тарелок от флегмового числа

Из графика следует, что граничные пределы нормальной работы ректификационных колонн (т. е. заданная четкость разделения смеси)

могут быть достигнуты лишь при одновременном выполнении ограничений по флегмовому числу и числу теоретических тарелок:

$$R_{\min} < R < \infty, \infty > N_T > N_{T,\min}. \quad (11)$$

Любая точка на кривой может быть выбрана как рабочая. Это означает, что заданная четкость разделения смеси может быть достигнута бесконечным множеством пар чисел N_T и R .

Как видно из рис. 22, флегмовое число R (а значит, и количество орошения в колонне) изменяется от минимального значения до бесконечно большой величины. При этом необходимое для обеспечения заданной четкости разделения теоретическое число тарелок (N_T) будет изменяться соответственно от бесконечно большой величины до некоторой минимальной. При увеличении количества орошения будут увеличиваться эксплуатационные затраты (расход энергии на перекачку тепла в кипятильнике и холода в конденсаторах). Из опыта эксплуатации ректификационных колонн установлено, что оптимальное значение R , соответствующее минимуму общих затрат на ректификацию, ненамного превышает минимально необходимое:

$$R_{\min} / R_{\text{опт}} = \beta \cdot R_{\min}, \quad (12)$$

где β – коэффициент избытка флегмы, приблизительно равен 1,0...1,3. Фактическое число тарелок $N_{\text{ф}}$ определяется аналитическим расчетом с использованием уравнения равновесия фаз, материального и теплового балансов потоков либо из опытных данных с учетом эффективного КПД тарелки η_T :

$$N_{\text{ф}} = N_T \times \eta_T. \quad (13)$$

В зависимости от конструкции и места расположения тарелки в колонне η_T изменяется в пределах 0,3...0,9.

На технико-экономические показатели и четкость погоноразделения ректификационной колонны, кроме разделительной способности, значительно влияют физико-химические свойства (плотность, молярная масса, температура кипения, летучесть), компонентный состав и др.

В наиболее обобщенной форме разделительные свойства перегоняемого сырья принято выражать коэффициентом относительной летучести (аналог коэффициента селективности в процессах экстракции).

Коэффициент относительной летучести определяется по формуле

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2}, \quad (14)$$

где K_1 и K_2 – константы фазового равновесия соответственно низко- и высококипящего компонентов (фракций); т. к. $K_1 > K_2$, то $\alpha > 1$; α –

отношение летучестей компонентов перегоняемого сырья при одинаковых температурах и давлениях.

Коэффициент относительной летучести косвенно характеризует движущую силу процесса перегонки. Сырье, у которого коэффициент относительной летучести много больше единицы, значительно легче разделить на компоненты, чем при его значении, близком к единице.

Относительная летучесть зависит от давления и температуры, при которых находятся компоненты. С увеличением давления и температуры величина α снижается.

Особенности нефти как сырья процессов перегонки

1. Невысокая термическая стабильность нефти, ее высококипящих фракций (350...360 °С). Необходимо ограничение температуры нагрева (для повышения относительной летучести – перегонка под вакуумом, перегонка с водяным паром – для отпаривания более легких фракций). Используют как минимум две стадии: атмосферную перегонку до мазута (до 350 °С) и перегонку под вакуумом.

2. Нефть – многокомпонентное сырье с непрерывным характером распределения фракционного состава и, соответственно, летучести компонентов. Коэффициенты относительной летучести непрерывно (экспоненциально) убывают по мере утяжеления фракций и по мере сужения температурного интервала кипения фракций. Поэтому в нефтепереработке отбирают широкие фракции (°С): бензиновые НК...140 (180); керосиновые – 140 (180)...240; дизельные – 240...350; вакуумный газойль – 350...400, 400...450 и 450...500; гудрон – более 500. Иногда ограничиваются неглубокой перегонкой нефти с получением остатка (мазута, выкипающего при температуре выше 350 °С). Мазут используется в качестве котельного топлива.

3. Высококипящие и остаточные фракции нефти содержат значительное количество гетероорганических смолисто-асфальтеновых соединений и металлов (ухудшают товарные характеристики продуктов и усложняют дальнейшую переработку дистиллятов).

4. Необходима организация четкой сепарации фаз в секции питания атмосферной и особенно вакуумной колонн. Для увеличения разделительной способности нижних тарелок сепарационной секции колонны необходим избыток орошения (называемый избытком однократного испарения), который достигается путем незначительного перегрева сырья (не выше предельно допустимой величины). Доля отгона при однократном испарении в секции питания колонны должна быть на 2...5 % больше выхода продуктов, отбираемых в виде дистиллята и боковых погонов.

3.2. Способы регулирования параметров процесса

Способы регулирования температурного режима ректификационных колонн

Регулирование теплового режима – отвод тепла в концентрационной (укрепляющей) зоне, подвод тепла в отгонной (исчерпывающей) секции колонн и нагрев сырья до оптимальной температуры.

Отвод тепла (рис. 23, а, б, в) осуществляется путем:

- использования парциального конденсатора (кожухотрубчатый теплообменный аппарат, применяется в малотоннажных установках; трудность монтажа);
- организации испаряющегося (холодного) орошения (наиболее распространенного в нефтепереработке);
- организации неиспаряющегося (циркуляционного) орошения, используемого широко, и не только для регулирования температуры наверху, но и в средних сечениях сложных колонн. На современных установках перегонки нефти применяются комбинированные схемы орошения.

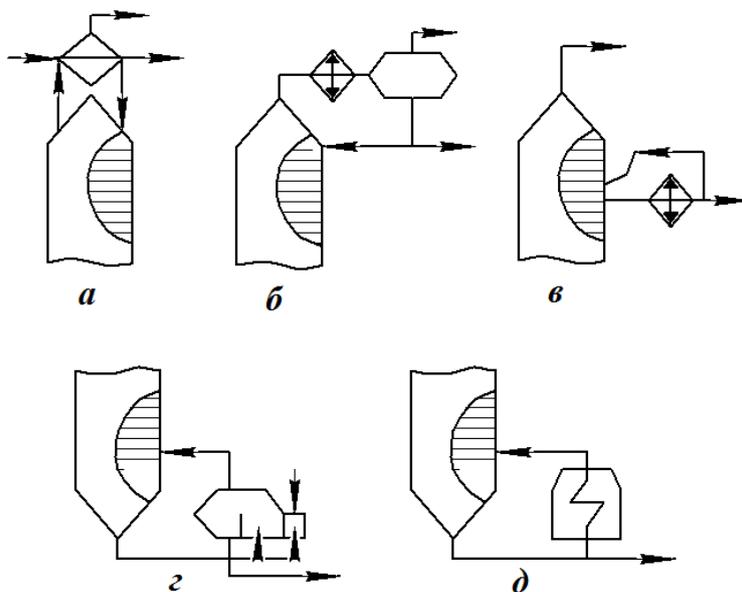


Рис. 23. Регулирование температурного режима по высоте колонны:

а, б, в – отвод тепла в концентрационной зоне;

г, д – подвод тепла в отгонной секции

Подвод тепла в отгонной секции (рис. 23, г, д) осуществляется путем:

- нагрева остатка ректификации в кипятильнике с паровым пространством (осуществляется дополнительный подогрев кубового продукта в выносном кипятильнике с паровым пространством – ребойлере, где

он частично испаряется). Образовавшиеся пары возвращаются под нижнюю тарелку колонны. Особенность этого способа – наличие в кипятильнике постоянного уровня жидкости и парового пространства над этой жидкостью. По своей разделяющей способности кипятильник эквивалентен одной теоретической тарелке. Этот способ широко применяется на установках фракционирования попутных нефтяных и нефтезаводских газов, при стабилизации и отбензинивании нефти, стабилизации бензинов прямой перегонки и вторичных процессов нефтепереработки;

- циркуляции части остатка, нагретого в трубчатой печи. В этом случае часть кубового продукта перекачивается через трубчатую печь и подогретая парожидкостная смесь (горячая струя) вновь поступает в низ колонны. Этот способ используют, если необходимо обеспечить высокую температуру низа колонны, когда применение обычных теплоносителей (водяной пар и др.) невозможно или нецелесообразно.

Использование одного острого орошения в ректификационных колоннах неэкономично, т. к. не обеспечивается оптимальное распределение флегмового числа по высоте колонны.

Выбор давления и температурного режима в ректификационной колонне

На экономические показатели перегонки значительное влияние оказывает давление и температурный режим при принятых значениях флегмового числа, числа и типа тарелок. Такие параметры, как давление и температура, тесно взаимосвязаны: нельзя оптимизировать один из них без учета другого.

При оптимизации технологических параметров колонны ректификации целесообразно выбрать такие значения давления и температуры, которые:

- обеспечивают состояние системы, далекое от критического (должны быть высокие значения коэффициента относительной летучести α);
- исключают возможность термической деструкции сырья и продуктов перегонки или кристаллизации их в аппаратах;
- позволяют использовать дешевые и доступные хладагенты для конденсации паров ректификата (вода, воздух) и теплоносители для нагрева и испарения кубовой жидкости (водяной пар высокого давления);
- обеспечивают нормальную работу аппаратов, связанных с колонной ректификации материальными и тепловыми потоками;
- обеспечивают оптимальный уровень по удельной производительности, капитальным и эксплуатационным затратам.

Повышение или понижение давления в ректификационной колонне сопровождается соответствующим повышением или понижением температу-

ры. Например, для получения пропана в качестве ректификата температура верха колонны при давлении 0,1 и 1,8 МПа должна быть равна соответственно (–42) и +55 °С. Вариант с давлением 1,8 МПа и температурой +55 °С является более предпочтительным, поскольку повышение давления позволяет использовать воду для конденсации паров пропана, а не специальные хладагенты и дорогостоящие низкотемпературные системы охлаждения. Перегонка, например, под вакуумом позволяет осуществить отбор фракций нефти (без заметного разложения), выкипающих при температурах, превышающих температуры атмосферной перегонки на 100...150 °С.

Перегонка нефти при атмосферном давлении осуществляется при температуре в зоне питания ректификационной колонны 320...360 °С, а вакуумная перегонка мазута – при температуре на выходе из печи не выше 430 °С.

Расчет температуры нагрева сырья проводится по уравнению, которое выведено совместным решением уравнения материального баланса однократного испарения и уравнения равновесия фаз:

$$\sum_{i=1}^m \frac{x'_{F_i}}{1 + e'(K_{p_i} - 1)} = 1; \quad (15)$$

$$x'_{F_i} = e' y'_i + (1 - e') x'_i; \quad (16)$$

$$y_i = K_{p_i} \cdot x_i, \quad (17)$$

где K_{p_i} – константа фазового равновесия компонента i при общем давлении в системе; x'_{F_i} , y'_i , x'_i – мольные доли компонента i в исходной смеси, паровой фазе и равновесной жидкости.

3.3. Материальный баланс перегонки нефти

Материальный баланс для технологического процесса связывает массовое и объемное количество исходного сырья, полученных продуктов и потерь в ходе процесса.

Атмосферно-вакуумная перегонка нефти – многоступенчатый процесс, включающий в себя обессоливание, обезвоживание, отбензинивание, атмосферную и вакуумную перегонки, стабилизацию и вторичную перегонку бензина. Поэтому рассматривают общий или поступенчатый материальный баланс перегонки нефти.

Под *общим материальным балансом* понимают выход (% мас.) всех конечных продуктов перегонки исходной нефти, количество которой принимают за 100 %.

При расчете *поступенчатого* баланса за 100 % принимают выход (% мас.) продуктов перегонки на данной ступени (продукты могут быть промежуточные). Поступенчатый материальный баланс перегонки нефти составляется при технологических расчетах установки АВТ.

Рассмотрим общий баланс на примере установки ЭЛОУ-АВТ (рис. 24).

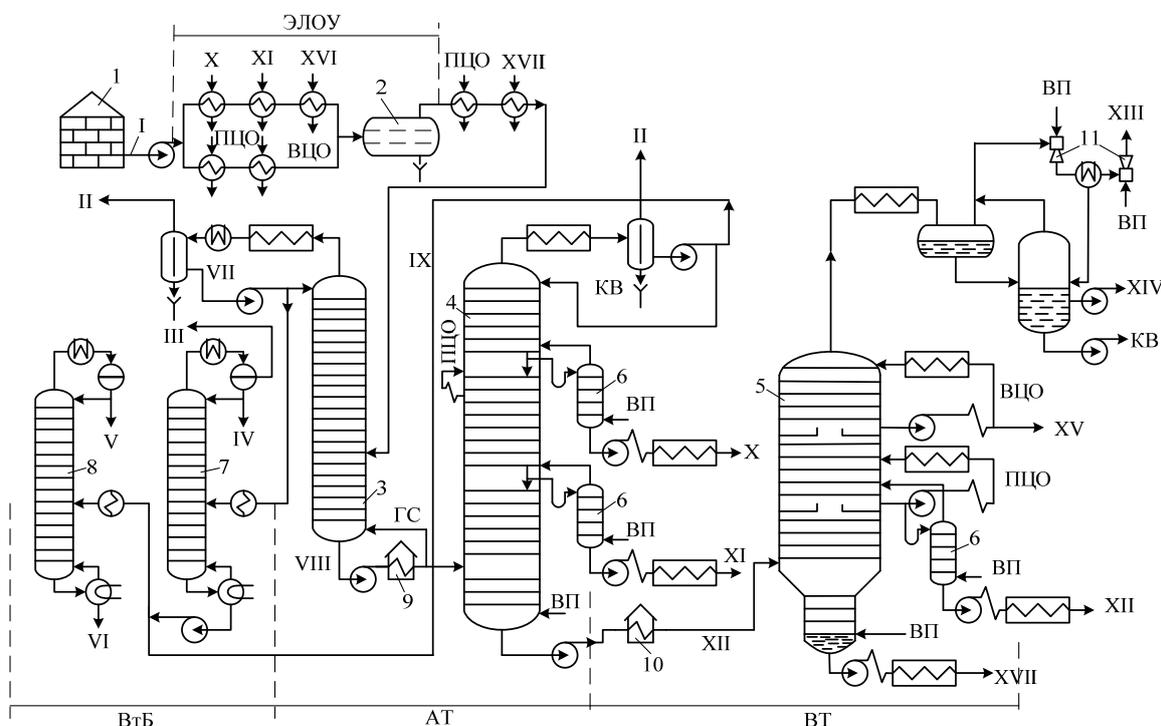


Рис. 24. Принципиальная технологическая схема ЭЛОУ-АВТ.

Аппараты: 1 – резервуар с нефтью; 2 – электродегидраторы;

3, 4 и 5 – отбензинивающая, атмосферная и вакуумная колонны; 6 – стриппинги; 7 и 8 – колонны стабилизации и вторичной перегонки; 9 и 10 – атмосферная и вакуумная печи; 11 – двухступенчатые парожесторные насосы.

Потоки: I – нефть; II и III – углеводородный газ низкого и высокого давления;

IV – сжиженный газ; V – головка бензина ($C_5 - 85\text{ }^\circ\text{C}$); VI – бензиновая фракция ($85...180\text{ }^\circ\text{C}$); VII – нестабильный бензин; VIII – отбензиненная нефть;

IX – тяжелый компонент бензина ($100...180\text{ }^\circ\text{C}$); X – керосин ($140...240\text{ }^\circ\text{C}$);

XI – дизельное топливо ($200...350\text{ }^\circ\text{C}$); XII – мазут; XIII – смесь неконденсируемых газов; XIV – легкая газойлевая фракция (до $300\text{ }^\circ\text{C}$); XV – легкий вакуумный газойль ($280...360\text{ }^\circ\text{C}$);

XVI – вакуумный газойль ($350...500\text{ }^\circ\text{C}$); XVII – гудрон (выше $500\text{ }^\circ\text{C}$);

ВП и КВ – водяной пар и его конденсат; ГС – горячая струя;

ВЦО и ПЦО – верхнее и промежуточное циркуляционное орошение

Нефть (100 %) поступает на установку с содержанием минеральных солей от $50...300\text{ мг/л}$ и воды $0,5...1,0\text{ \% мас.}$

На установке получают следующие продукты:

1. Углеводородный газ. Содержание его в нефти зависит от того, сколько растворенного газа осталось в ней после промышленной подготов-

ки газа. В легкой нефти ($\rho=0,80\dots0,85$) – 1,5...1,8 % мас.; в тяжелой – 0,3...0,8 % мас. В нефти после стабилизации растворенный газ отсутствует; 90 % этого газа – газ из отбензинивающей колонны. Состав: C_1 – C_4 с примесью C_5 ; не используется на ГФУ для выделения отдельных углеводородов из-за низкого его давления и малых количеств; используется как энергетическое топливо в печах АВТ. Если выход 1,5 % и выше, газ экономически выгодно компримировать до давления 2...4 МПа и перерабатывать на ГФУ.

2. *Сухой углеводородный газ стабилизации бензина.* Это часть легких углеводородов C_1 – C_3 , оставшаяся растворенной в бензине (выход 0,1...0,2 % мас.), давление до 1,0 МПа; можно перерабатывать на ГФУ, но из-за низкого содержания часть направляют в общезаводскую газовую линию и сжигают в печах.

3. *Сжиженная головка стабилизации бензина.* Содержит пропан и бутан с примесью пентанов (0,2...0,3 % мас.), используется для бытовых нужд (сжиженный газ) или в качестве газового моторного топлива для автомобилей (СПБТЛ или СПБТЗ);

4. *Легкая головка бензина* – фракция бензина НК (начало кипения) – 85 °С (4...6 % мас.); ОЧМ (октановое число по моторному методу) – не более 70. Используется для производства нефтяных растворителей или как сырье для каталитической изомеризации.

5. *Бензиновая фракция с температурой кипения 85...180 °С.* Выход в зависимости от фракционного состава обычно составляет 10...14 % мас. Октановое число данной фракции низкое (ОЧМ=45...55), поэтому ее направляют на облагораживание (каталитический риформинг), где за счет превращения *n*-алканов и нафтендов в ароматические углеводороды ее октановое число повышается до 88...92, и затем используется как базовый компонент автомобильных бензинов.

6. *Керосин.* Может быть два варианта отбора этого погона нефти: первый вариант – отбор авиационного керосина – фракции с температурой кипения 140...230 °С. Выход ее составляет 10...12 % мас., используется как товарное реактивное топливо марки ТС-1. Если такое топливо не может быть получено (по содержанию серы и др. параметрам), то первым боковым погоном из атмосферной колонны выводят компонент зимнего или арктического дизельного топлива. Выход такого компонента (фракции 140...280 °С или 140...300 °С) составляет 14...18 % мас.

7. *Дизельное топливо* – атмосферный газойль с температурой кипения 180...350 °С. Выход его составляет 22...26 % мас., если первым боковым погоном отбирается авиакеросин, или 10...12 % мас., если первым боковым погоном отбирается компонент зимнего или арктического дизельного топлива.

8. *Легкая газойлевая фракция* (100...250 °С). Выход ее составляет 0,5...1,0 % мас. от нефти. Эта фракция является результатом частичной термодеструкции мазута при нагревании его в печи. Фракция может содержать как алкановые, так и алкеновые углеводороды. После гидроочистки может использоваться как компонент дизельного топлива.

9. *Легкий вакуумный газойль* – фракция с температурой кипения 240...380 °С. Выход этой фракции составляет 3...5 % мас. Фракция по качеству близка к летнему дизельному топливу.

10. *Вакуумный газойль* – основной дистиллят вакуумной перегонки мазута по топливному варианту (если нельзя получить масла высокого качества). Пределы его кипения 350...500 °С (в отдельных случаях 350...550 °С). Выход от нефти составляет соответственно 21...25 % мас., или 26...30 %. Используют как сырье для каталитического крекинга, гидрокрекинга. Если нефть позволяет получить масла, то из вакуумной колонны вместо одного погона выводят два погона масляных дистиллятов: 350...420 °С и 420...500 °С с выходами от нефти соответственно 10...14 % мас. и 12...16 % мас. Оба погона используют для получения базовых дистиллятных масел после предварительной очистки от смол, высокомолекулярных соединений, парафина, серы.

11. *Гудрон* – остаточная часть нефти, выкипающая при температуре выше 500 °С, если отбирается вакуумный газойль с температурой конца кипения 550 °С. Выход его от нефти в зависимости от содержания во фракции асфальтосмолистых веществ и тяжелых углеводородных фракций составляет от 10 до 20 % мас. Гудрон может быть использован как компонент тяжелых котельных топлив, как остаточный битум, сырье для коксования и т. п.

3.4. Установки первичной переработки нефти

Первичную перегонку нефти осуществляют:

- на атмосферной трубчатой установке (АТ);
- вакуумной трубчатой установке (ВТ);
- атмосферно-вакуумной трубчатой установке (АВТ).

Атмосферная трубчатая установка является simplestейшей схемой первичной перегонки нефти. При атмосферной перегонке нефть нагревается до температуры 360...370 °С, при которой отгоняются выкипающие фракции, а в остатке остаётся мазут. Принципиальная схема АТ приведена на рис. 25.

Перегонку стабилизированных нефтей с небольшим количеством растворенных газов (до 1,5 %) и невысоким содержанием бензина (15...20 %) проводят на установках с однократным испарением. В этом случае отбирается низкое количество светлых фракций. Недостатком

является то, что исходная нефть должна быть более качественно подготовлена.

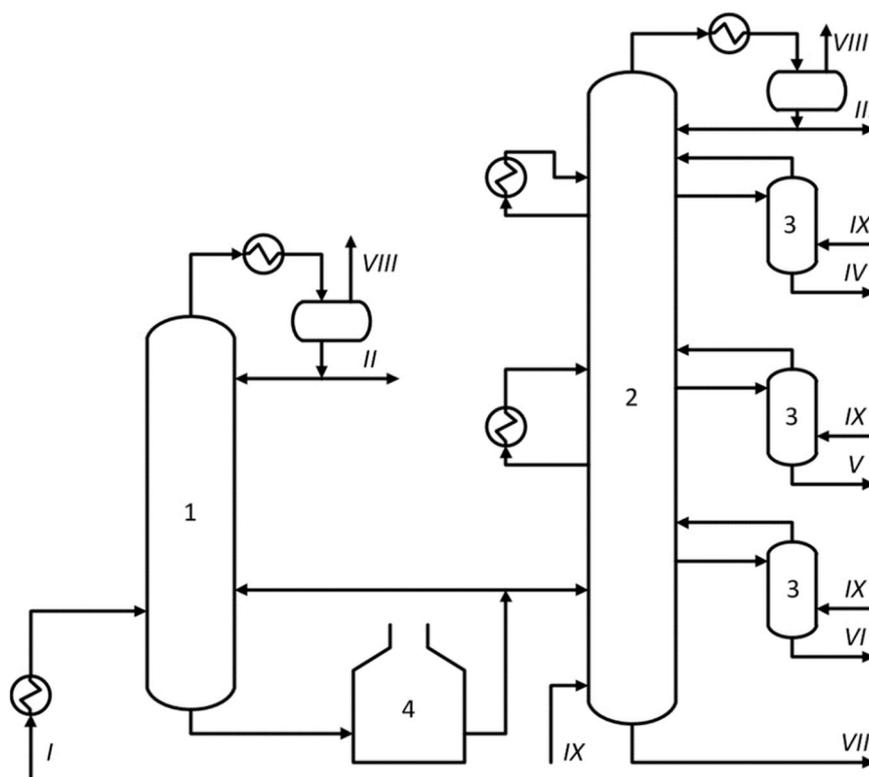


Рис. 25. Принципиальная схема атмосферной трубчатой установки

В схему АТ включают предварительную отбензинивающую колонну 1 и сложную ректификационную колонну 2 со стриппингами.

Обезвоженная и обессоленная нефть на ЭЛОУ, подогретая в теплообменниках, поступает в колонну частичного отбензинивания 1, уходящие из верха этой колонны газ и легкий бензин конденсируются в аппаратах воздушного или водяного охлаждения и поступают в емкость для орошения. Отбензиненная нефть с низа колонны поступает в трубчатую печь 4 и оттуда в атмосферную колонну 2. Часть отбензиненной нефти возвращается в колонну 1 в качестве горячей струи. С верха колонны 2 выводится тяжелый бензин, а через отпарные колонны выводятся топливные фракции (180...220 °С, 220...280 °С, 280...350 °С).

При вакуумной перегонке получают вакуумные дистилляты, масляные фракции и тяжелый остаток – гудрон. Полученный материал используется в качестве сырья для получения масел, парафина, битумов. Остаток (концентрат, гудрон) после окисления может быть использован в качестве дорожного и строительного битума или в качестве компонента котельного топлива. Принципиальная схема ВТ представлена на рис. 26.

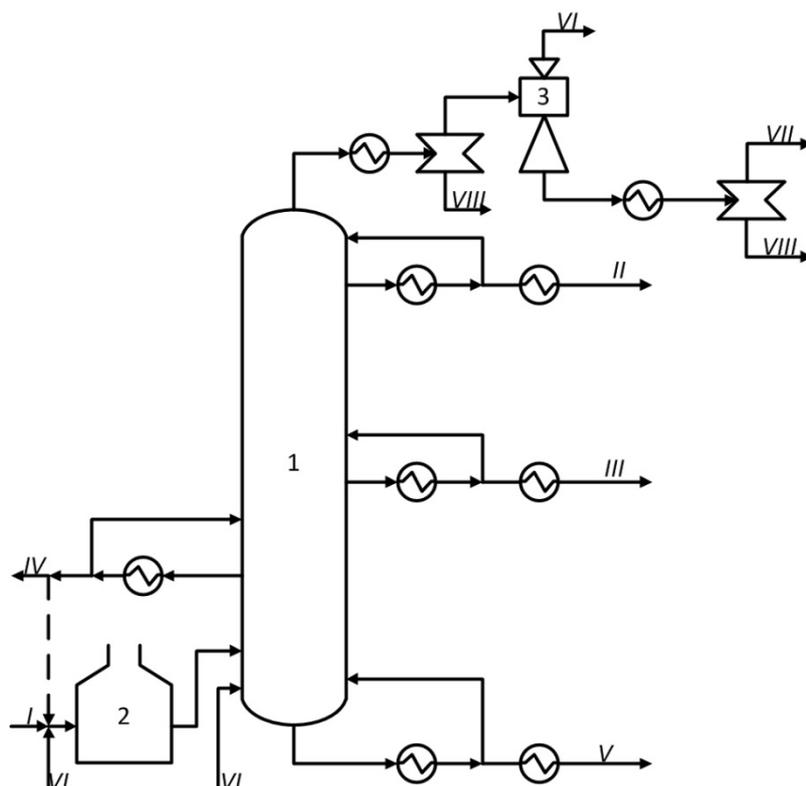


Рис. 26. Принципиальная схема ВТ

Мазут, отбираемый с низа атмосферной колонны блока АТ, прокачивается параллельными потоками через печь 2 в вакуумную колонну 1. Смесь нефтяных и водяных паров поступает в вакуумсоздающую систему. После конденсации и охлаждения в конденсаторе-холодильнике она разделяется в газосепараторе на газ и жидкость. Газы отсасываются вакуумным насосом 3, а конденсат поступает в отстойник для отделения нефтепродуктов от водяного конденсата. Верхним боковым погоном отбирают фракцию легкого вакуумного газойля (соляра) (II), вторым боковым погоном – широкую газойлевую фракцию (масляную) (III), с низа колонны отбирается гудрон (V).

3.5. Атмосферно-вакуумные трубчатые установки

Атмосферные и вакуумные трубчатые установки (АТ и ВТ) строят отдельно друг от друга или комбинируют в составе одной установки (АВТ), рис. 27.

АВТ состоит из следующих блоков:

- блок обессоливания и обезвоживания нефти;
- блок атмосферной и вакуумной перегонки нефти;
- блок стабилизации бензина;
- блок вторичной перегонки бензина на узкие фракции;
- блок защелачивания бензина и дизельного топлива.

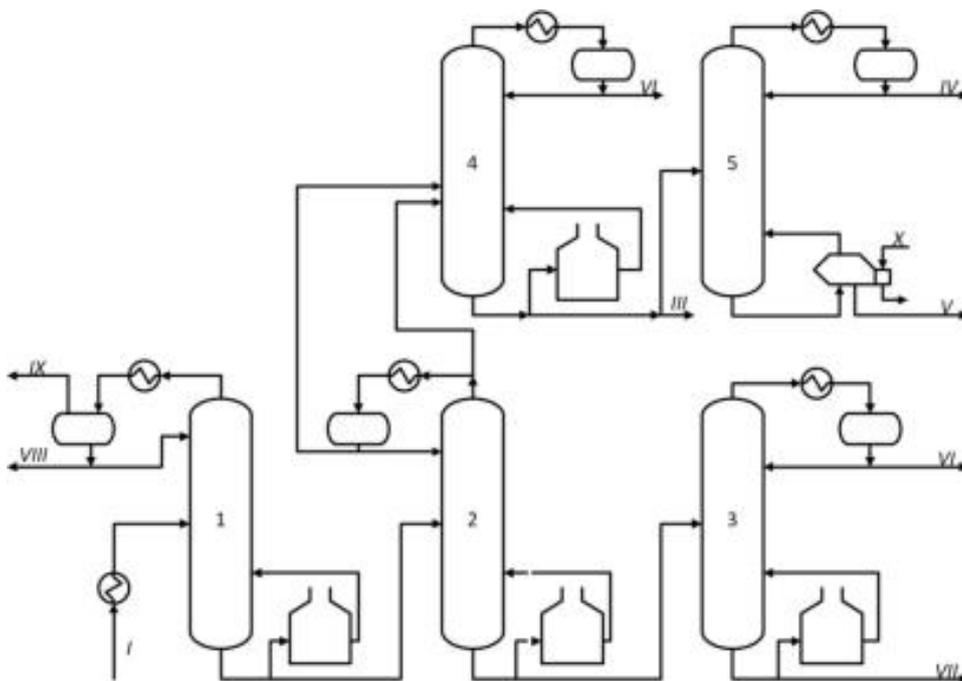


Рис. 27. Принципиальная схема блока стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6

Прямогонные бензины после стабилизации сначала разделяются на 2 промежуточные фракции НК...150 °С и 105...180 °С, каждая из которых в дальнейшем направляется на последующее разделение на узкие целевые фракции. Нестабильный бензин из блока АТ поступает в колонну стабилизации. С верха колонны 1 отбираются сжиженные газы. Из стабильного бензина в колонне 2 отбирают фракцию НК...105 °С. В колонне 3 происходит разделение на фракции НК...62 °С и 62...105 °С. В колонне 4 происходит дальнейшее разделение на фракции 62...85 °С (бензольная) и 85...105 °С (толуольная). Остаток колонны 2 направляют на разделение в колонну 5 на фракции 105...140 °С и 140...180 °С.

Технологический режим и характеристика ректификационных колонн блока стабилизации и вторичной перегонки приведены в табл. 5.

Таблица 5

Технологический режим и характеристика ректификационных колонн блока стабилизации и вторичной перегонки

Показатель	Номер колонны				
	1	2	3	4	5
Температура питания, °С	145	154	117	111	150
Температура верха, °С	75	134	82	96	132
Температура низа, °С	190	202	135	127	173
Давление, МПа	1,1	0,45	0,35	0,20	0,13
Число тарелок	40	60	60	60	60

Материальный баланс блока стабилизации и вторичной перегонки бензина приведен в табл. 6.

Таблица 6

Материальный баланс

Поступило, % на нефть:	
нестабильный бензин	19,10
Получено, % на нефть:	
сухой газ (C ₁ -C ₂)	0,20
сжиженный газ (C ₂ -C ₄)	1,13
фракция C ₅ -62 °С	2,67
фракция 62...105 °С	6,28
фракция 105...140 °С	4,61
фракция 140...180 °С	4,21

4. ПРОЦЕССЫ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Назначением процессов очистки топлив является удаление из них (или превращение) вредных примесей, к которым относятся: органические кислоты; S- и N-органические соединения; металлоорганические соединения; ароматические углеводороды и смолы; n-парафиновые углеводороды.

Перечисленные нежелательные компоненты неблагоприятно сказываются на качестве получаемых нефтепродуктов и осложняют дальнейшую каталитическую переработку нефтяных дистиллятов. Так, например, соединения серы и азота являются каталитическими ядами для катализаторов риформинга, изомеризации и других процессов. Металлоорганические соединения дезактивируют катализаторы крекинга, увеличивая их расход. Ароматические углеводороды и смолы являются предшественниками кокса, отлагающегося на поверхности гетерогенных катализаторов нефтепереработки, снижая длительность межрегенерационного периода их стабильной работы.

С целью очистки нефтяных дистиллятов от нежелательных соединений применяются различные технологии очистки (защелачивание, демеркаптанация легких нефтепродуктов) и облагораживающие процессы. К облагораживающим процессам также относятся технологии, направленные на улучшение показателей качества нефтепродуктов, таких как октановые характеристики бензинов, содержание ароматических углеводородов и олефинов в них (каталитический риформинг, изомеризация, алкилирование), низкотемпературные и другие свойства дизельных топлив, нефтяных масел и тяжелых нефтяных дистиллятов (гидроочистка, депарафинизация, гидродеметаллизация).

Депарафинизация дизельных топлив

Депарафинизация дизельных топлив – это процесс очистки от высокомолекулярных n-алканов при низких температурах с целью понижения температуры застывания и одновременно получения жидких парафинов. Различают карбамидную, адсорбционную депарафинизацию на цеолитах и каталитическую гидродепарафинизацию.

Карбамидная депарафинизация

Карбамид способен образовывать с алканами комплексы, которые при определенных условиях разлагаются в течение 30...40 минут в присутствии растворителя, например дихлорметана.

Смесь депарафинизированного топлива с аддуктом поступает на фильтры, откуда фильтрат идет в колонну регенерации для отделения

дихлорметана и низкозастывающего дизельного топлива. Промытая дихлорэтаном лепешка аддукта подвергается разложению водяным паром, после чего жидкий парафин с дихлорметаном идет на регенерацию (получается готовый жидкий парафин), а раствор карбамида поступает в секцию упарки, где происходит насыщение требуемой смеси.

Результаты карбамидной депарафинизации зависят от множества факторов. Обязательным условием комплексобразующих процессов является наличие в системе активатора, облегчающего и ускоряющего образование комплекса. В качестве активаторов процесса наиболее распространенными являются вода, спирты (метилловый, этиловый, изопропиловый), кетоны (ацетон), низкомолекулярные хлорированные углеводороды и др. Активатор, который является полярным веществом, способствует гомогенизированию среды, ослабляет связи парафиновых углеводородов нормального строения с другими компонентами сырья, способствует перестройке кристаллической структуры карбамида из тетрагональной в гексагональную, повышая тем самым его активность.

При карбамидной депарафинизации широко используют большое число разнообразных по структуре растворителей. Кроме создания гомогенной фазы, растворители обеспечивают легкость перемешивания и транспортировки компонентов, участвующих в процессе депарафинизации. Кроме того, они используются для промывки комплексов. Растворителей, которые одинаково хорошо растворяли бы как нефтепродукт, так и карбамид, не существует. Поэтому применяются растворители, растворяющие только один из компонентов, участвующих в комплексобразовании: нефтепродукт или карбамид. К первым относятся галоидалкилы, кетоны, некоторые спирты, углеводороды или фракции углеводородов с низкой температурой кипения. К растворителям, применяемым на практике и растворяющим только карбамид, относятся вода и водные растворы низкомолекулярных спиртов.

Технология карбамидной депарафинизации обладает рядом недостатков. Большое влияние на результаты процесса оказывает наличие различных примесей в очищаемой фракции. Смолы, содержащиеся в нефтепродуктах, не только замедляют комплексобразование, но и ухудшают качество полученных продуктов. Примеси, содержащие серу, азот и кислород, отрицательно влияют на комплексобразование. Негативное влияние примесей заключается в том, что они замедляют и затрудняют рост кристаллов комплекса. В связи с этим желательно подвергать карбамидной депарафинизации фракции, предварительно очищенные, например, в процессе гидроочистки. С увеличением температуры кипения фракции эффективность карбамидной депарафинизации снижается. Это объясняется тем, что в высококипящих фракциях парафины имеют

значительное количество высокоплавких углеводородов гибридного строения, не образующих комплекса с карбамидом, т. е. с повышением температуры кипения фракции доля парафинов нормального строения, как правило, уменьшается. Этим объясняется ограниченность использования карбамидной депарафинизации для снижения температуры застывания только дизельных и легких масляных фракций.

Адсорбционная депарафинизация дизельной фракции (процесс «Парекс»)

Целевым назначением процесса является получение из дистиллятных (керосиновых и дизельных) фракций жидких нормальных парафинов высокой степени чистоты и низкозастывающих денормализатов – компонентов зимних и арктических сортов реактивных и дизельных топлив. Получаемые в процессе «Парекс» парафины используются как сырье для производства моющих средств, поверхностно-активных веществ и других нефтехимических продуктов. Сырьем процесса является прямогонный керосиновый дистиллят широкого или узкого фракционного состава, который предварительно подвергают гидроочистке. В качестве адсорбента используют цеолит типа СаА, который избирательно адсорбирует н-алканы из смеси их с углеводородами изо- или циклического строения. Процесс проводят в среде водородсодержащего газа, являющегося газом – носителем сырья. Десорбция осуществляется перегретыми парами аммиака – вытеснителя адсорбированных н-алканов. Обе стадии являются парофазными и осуществляются. Длительность при температуре около 380 °С и давлении 0,5...1,0 МПа. Длительность адсорбции примерно в 2 раза меньше времени десорбции, поэтому на установке предусмотрены три периодически работающих адсорбера со стационарным слоем цеолита, один из которых работает в режиме адсорбции, а два других – в режиме десорбции (рис. 28).

Степень извлечения н-алканов в процессе достигает 90...95 % мас. от потенциала.

Наиболее эффективной и часто используемой в настоящее время технологией улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива является каталитическая технология. Используемые энергоемкие методы получения низкозастывающих нефтепродуктов (карбамидная депарафинизация, низкотемпературная депарафинизация и др.) вытесняются новыми эффективными процессами каталитической депарафинизации, не связанными с потерей нефтепродукта. Процесс каталитической гидродепарафинизации является новым многоцелевым каталитическим процессом переработки нефти, направленным на селективное удаление н-алкановых углеводородов из различных нефтяных фракций с применением металлцеолитных катализаторов в присутствии

водорода. Он применяется для снижения температуры застывания базовых компонентов смазочных масел и средних дистиллятов, температуры помутнения дизельных топлив и температуры кристаллизации авиационных топлив.

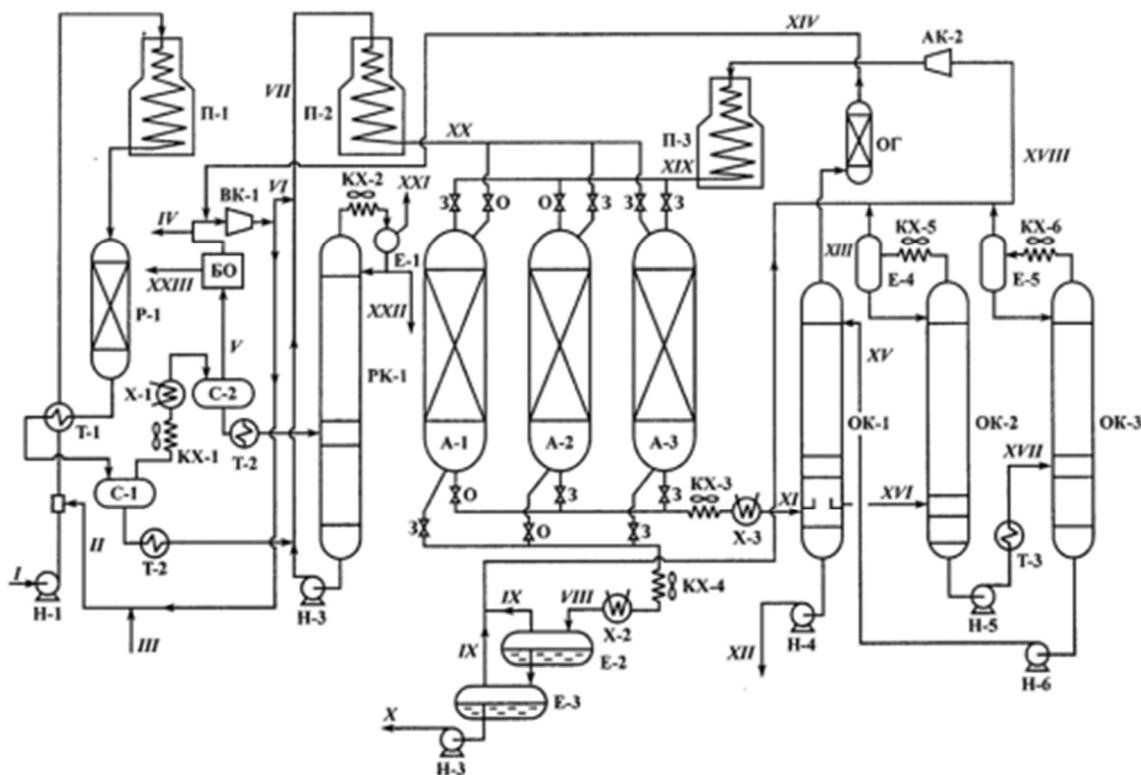


Рис. 28. Принципиальная схема установки адсорбционной депарафинизации дизельной фракции 200...320 °С (процесс «Парекс»).

Аппараты: П-1, П-2, П-3 – печи нагрева блока гидроочистки, депарафинизации и аммиака; Р-1 – реактор гидроочистки; А-1 – А-3 – адсорберы/десорберы; С-1 – С-2 – горячий и холодный СВД; БО – блок гидроочистки ВСГ;

ВК-1 и АК-2 – водородный и аммиачный компрессоры;

РК-1 – колонна стабилизации; ОГ – осушка ВСГ; ОК-1 – ОК-3 – отпарные колонны.

Потоки: I – сырье на гидроочистку; II, III и IV – циркулирующий, свежий и отдуваемый ВСГ блока гидроочистки; V – загрязненный сероводородом ВСГ;

VI – циркулирующий ВСГ на адсорбцию; VII – смесь гидроочищенной фракции 200...320 °С с ВСГ; VIII – смесь сконденсированного жидкого парафина с аммиаком; IX – аммиак; X – товарный жидкий парафин;

XI – смесь депарафинированной фракции 200...320 °С с ВСГ и примесью аммиака; XII – товарная депарафинированная фракция 200...320 °С; XIII – отпаренный ВСГ на осушку; XIV – осушенный ВСГ на циркуляцию; XV – вода на поглощение аммиака;

XVI, XVII – аммиачная вода на отпарку аммиака; XVIII – аммиак на компрессию, нагрев и десорбцию; XIX – нагретый аммиак на десорбцию;

XX – нагретая фракция 200...320 °С в смеси с ВСГ на адсорбцию;

XXI – газ; XXII – бензиновая фракция; XXIII – сероводород

4.1. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья

К гидрокаталитическим процессам реформирования нефтяного сырья относятся:

- каталитический риформинг;
- каталитическая изомеризация легких n-алканов.

Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

- гидроочистка топливных фракций;
- гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов, нефтяных остатков).

Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

- селективный гидрокрекинг нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения октанового числа автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;
- легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей и низкооктановых бензинов соответственно для подготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций и для повышения содержания изопарафинов в бензинах;
- глубокий гидрокрекинг дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;
- гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов.

Распространение гидрокаталитических процессов на НПЗ связано:

- с непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований в области охраны окружающей среды и к качеству товарных нефтепродуктов;
- необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти.

Общие признаки гидрокаталитических процессов

1. Химические превращения осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах (риформинг) и расходуемого в других.

2. Химические превращения нефтяного сырья осуществляются на би- и полифункциональных катализаторах.

3. В состав всех катализаторов входят компоненты, ответственные за протекание гомолитических реакций гидрирования-дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni). В качестве второго компонента, осуществляющего гетеролитические реакции (изомеризация, циклизация, крекинг), применяют

оксид алюминия, алюмосиликат, цеолит, сульфиды Mo, W, обладающие p-проводимостью.

Катализаторы гидрогенизационных процессов

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

- оксиды или сульфиды металлов VIII группы (Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe) – придают катализаторам *дегидро-гидрирующие свойства*, но не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах;

- оксиды или сульфиды металлов VI группы (Mo, W, иногда Cr) – их каталитическая активность по отношению к *реакциям окисления-восстановления* обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd;

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

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

Катализаторы перед началом работы сульфидируют (меркаптанами, диметилсульфидом).

Управление процессом

Сырье: бензиновые, керосиновые, дизельные фракции, вакуумный газойль, смазочные масла.

Моторные топлива подвергают гидроочистке с целью удаления гетероорганических соединений S, N, O, As, галогенов, Me и гидрирования непредельных углеводородов, тем самым улучшения их эксплуатационных характеристик.

Гидроочистка позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду.

Глубокую гидроочистку бензиновых фракций проводят для защиты Pt-катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями.

В результате гидроочистки вакуумных газойлей – сырья каталитического крекинга – повышаются выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.

Нефтяные масла подвергают неглубокому гидрообессериванию с целью осветления и снижения их коксуемости, кислотности и эмульгируемости. Гидроочищенные масляные продукты удовлетворяют требованиям стандартов по цвету, стабильности, запаху, допустимому содержанию примесей и другим экологическим и эксплуатационным показателям.

Температура. Гидроочистку дизельного топлива проводят при температуре 350...400 °С. Нижний предел температуры процесса определяется возможностью конденсации тяжелых фракций сырья и появлением жидкой фазы, что резко замедляет гидрирование. Температуру выше 400 °С использовать нецелесообразно, так как при повышении температуры увеличивается скорость реакций разложения и насыщения непредельных углеводородов по сравнению со скоростью реакции гидрирования сернистых соединений. При этом возрастает выход газов, увеличивается коксообразование и расход водорода.

Парциальное давление водорода и кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ). При повышении общего давления процесса растет парциальное давление водорода. Концентрация водорода в ВСГ составляет 60...90 % об. Кратность циркуляции ВСГ в зависимости от качества сырья изменяется в пределах 150...1000 м³/м³, при этом повышенную кратность циркуляции ВСГ применяют для утяжеленного сырья. Чем выше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции. Кратность циркуляции ВСГ влияет на время контакта сырья с катализатором.

Объемная скорость подачи сырья. Объемная скорость – это отношение объема жидкого сырья, подаваемого в реактор в течение 1 ч, к объему катализатора. Для всех видов сырья степень обессеривания возрастает с понижением объемной скорости сырья. Однако вместе с тем снижается и количество пропускаемого через реактор сырья, следовательно, и производительность установки. Объемная скорость подачи дизельного топлива в зависимости от его качества, требуемой глубины очистки и условий процесса может изменяться в очень широких пределах – от 0,5 до 10 ч⁻¹. Для тяжёлого сырья и сырья вторичного происхождения объемная скорость наименьшая.

Технологическое оформление процессов

Блоки промышленных установок гидрогенизационной переработки:

- реакторный;
- сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ;
- очистки ВСГ от H₂S;
- стабилизации гидрогенизата;
- компрессорная.

Варианты подачи ВСГ (для установок гидроочистки бензинов)

- С циркуляцией (используют циркуляционный компрессор).
- Без циркуляции («на проток»): применяют только на комбинированных установках гидроочистки и каталитического риформинга бензинов с пониженным содержанием сернистых соединений ($< 0,1\%$); весь ВСГ риформинга под давлением процесса подают в реакторы гидроочистки.

На всех остальных типах установок применяется только циркуляционная схема подачи ВСГ: наличие циркуляционного компрессора позволяет регулировать кратность циркуляции ВСГ в зависимости от типа катализатора, состава сырья, концентрации водорода в ВСГ.

Способы сепарации ВСГ

- Холодная (низкотемпературная): применяется на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых, иногда дизельных фракций; заключается в охлаждении газопродуктовой смеси из реакторов гидроочистки, в теплообменниках, холодильниках и выделении ВСГ в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении.

- Горячая (высокотемпературная): применяется на установках гидрообессеривания высококипящих фракций нефти (дизельных топлив, вакуумных газойлей, масляных дистиллятов). Газопродуктовую смесь после частичного охлаждения в теплообменниках подают в горячий сепаратор, выделяемые ВСГ и УВ-газы охлаждают до низкой температуры в холодильниках и направляют в сепаратор, где отбирают ВСГ с высокой концентрацией водорода.

Схемы стабилизации гидрогенизатов

- Отпаркой водяным паром при низком давлении.
- Отпаркой водородсодержащим газом при повышенном давлении.
- С подогревом низа стабилизационной колонны горячей струей через печь или ребойлером.
- С дополнительной разгонкой под вакуумом (при гидрообессеривании масляных дистиллятов).

4.2. Гидроочистка топлив

Гидроочистка предназначена для улучшения качества дистиллятов путём удаления серы, азота, кислорода, смолистых соединений, непредельных углеводородов в среде водорода на бифункциональном катализаторе.

Гидроочистка является самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). По оценкам экспертов исследовательской группы «Петромаркет», к 2020 г. мощности всех облагораживающих процессов в среднем увеличились в 2 раза (рис. 29), однако, структура распределения мощностей установок существенно не изменилась.

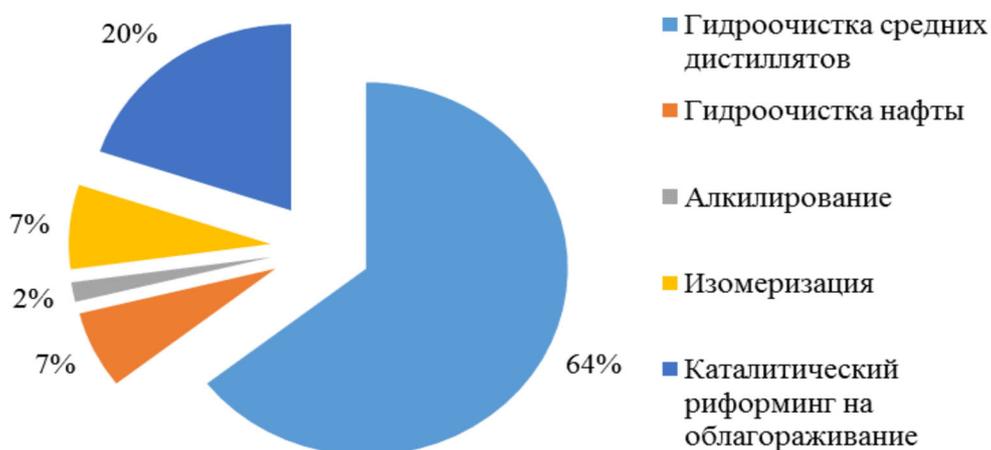
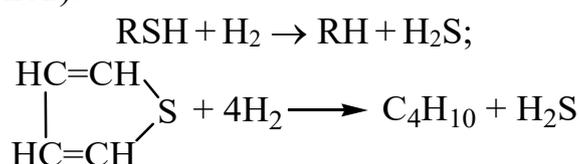


Рис. 29. Мощности облагораживающих процессов на НПЗ РФ на 2020 г.

Гидроочистка дистиллятных фракций

В процессе гидроочистки топливных фракций протекают следующие основные типы химических превращений.

Гидрогенолиз сернистых соединений (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов):



Реакционная способность S-соединений определяется термодинамическими факторами (прочность связи C-S) и кинетическими (изменение скорости гидрогенолиза в присутствии других соединений).

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

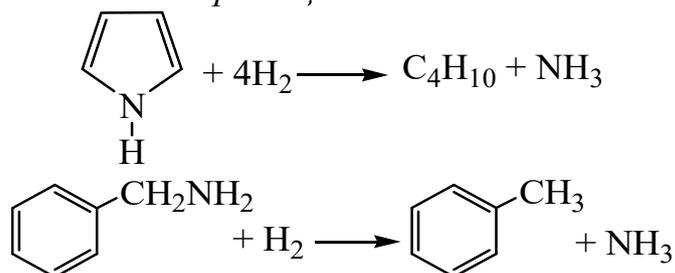
Скорость гидрирования уменьшается в ряду:

Тиолы, дисульфиды > вторичные алкилсульфиды > тиоциклоалканы > ароматические сульфиды, тиофены.

Чем выше молекулярная масса соединения, тем ниже скорость гидрирования.

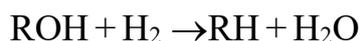
В присутствии N-соединений скорость гидрогенолиза S-соединений снижается.

Гидрогенолиз азотсодержащих соединений:

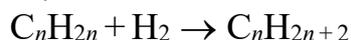


Превращения при гидроочистке азоторганических соединений, имеющих циклическое строение, протекают стадийно. Сначала происходит гидрирование гетероциклического кольца, затем – разрыв гидрированного кольца с образованием первичных и вторичных аминов. Далее происходит замещение аминогруппы на тиольную группу и ее последующий гидрогенолиз. Устойчивость соединений азота снижается с возрастанием их молекулярной массы.

Удаление кислородсодержащих соединений. При гидрогенизации кислородсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:

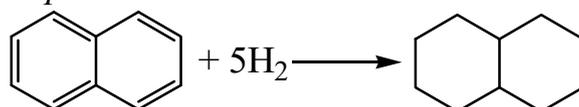


Гидрирование ненасыщенных соединений:



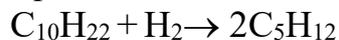
При относительно низком парциальном давлении водорода и температуре 350...500 °С осуществляется практически полное насыщение непредельных углеводородов.

Гидрирование ароматических соединений:



Для всех ароматических углеводородов типично стадийное протекание реакций гидрирования.

Гидрокрекинг углеводородов:



Интенсивность реакции увеличивается при повышении температуры и давления.

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

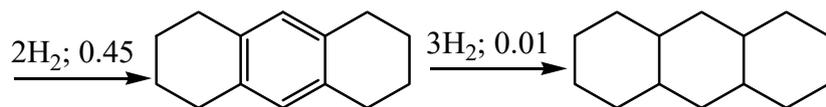
Отложение кокса на катализаторе идет за счёт уплотнения ароматических и полимеризации непредельных углеводородов.

Для всех видов сырья степень превращения обессеривания возрастает с повышением температуры, но до определённых пределов. Каждый вид сырья имеет свой оптимальный интервал температур (табл. 7).

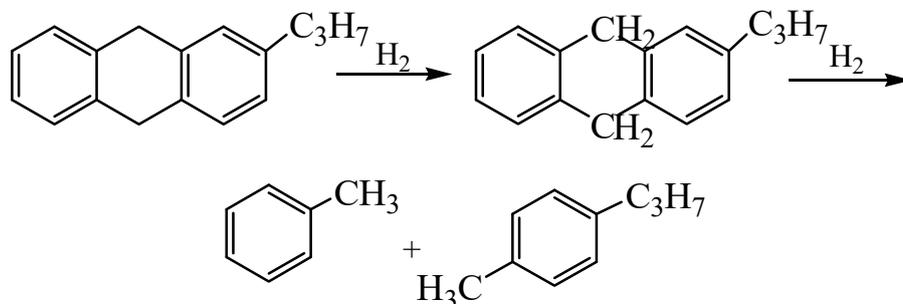
Таблица 7

Гидроочистка различного вида сырья

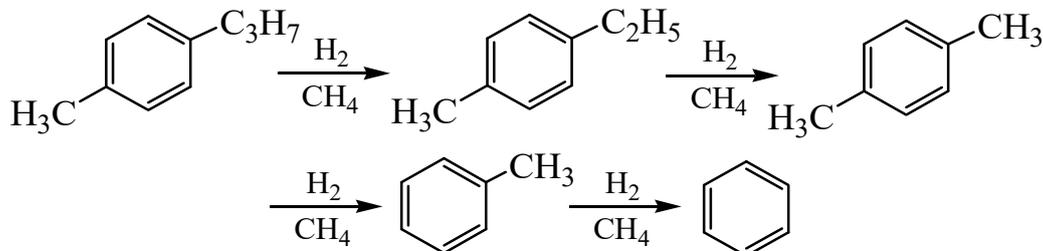
Сырье	Содержание серы(% мас.)		Температура, °С	Давление, МПа	Объемная скорость, ч ⁻¹	Отношение Н ₂ /сырье, м ³ /м ³
	в сырье	в целевом продукте				
Прямгонная бензиновая фракция 85...180 °С	0,001...0,10	0,0001	250...300	2...3	5	150
Смесь прямогонного бензина (85 %) и бензина термического крекинга (15 %)	0,1...0,2	0,0001	250...300	2...3	4	150
Прямгонная керосино-газойлевая фракция (70 %)	1,5	0,15	300...400	4...5	3	200
Газойлевая фракция каталитического крекинга (30 %)	1,5	0,15	330...400	4...5	2	300
Вакуумный газойль	2,5	0,5...1,0	350...400	4...5	2	400



Возможно расщепление образовавшихся насыщенных колец и выделение алкилзамещенных аренов:



Алкилбензолы на катализаторах с увеличением гидрирующей активности могут подвергаться дальнейшему гидрогенолизу:



В результате реакций на гидрирующих и кислотных центрах катализаторов в продуктах реакции накапливаются производные моноциклических ароматических и циклоалканов, а также алканы.

Макрокинетика процесса. Превращение сырья в условиях гидрокрекинга подчиняется следующим закономерностям:

- 1) в первую очередь гидрогенолизу подвергаются неуглеводородные компоненты – из сырья удаляются гетероатомы в виде H_2O , NH_3 и H_2S ; одновременно идёт гидрирование углеводородов ненасыщенных;
- 2) полициклические ароматические углеводороды и циклоалканы гидрируются в замещенные моноциклические;
- 3) алканы изомеризуются и расщепляются значительно труднее (жесткие условия) – насыщение последнего ароматического кольца, гидрогенолиз алканов и моноциклоалканов.

Расщепление и изомеризация – реакции первого порядка. Гидрирование и деструктивное гидрирование – второго порядка.

Следовательно, в целом гидрокрекинг можно представить кинетическим уравнением реакций первого порядка с торможением реакции продуктами. Например, кажущаяся энергия активации гидрокрекинга вакуумного газойля в интервале температур 380...420 °C составляет

140...250 кДж/моль. Тепловой эффект гидрокрекинга определяется соотношением реакции гидрирования и расщепления. Обычно отрицательный тепловой эффект расщепления перекрывает положительный тепловой эффект реакции гидрирования.

Тепловой эффект реакции гидрокрекинга может изменяться от 208 до 834 кДж/кг сырья. Расход H_2 зависит от назначения процесса, исходного сырья, катализатора, режима процесса и т. д. Водородсодержащий газ подаётся в количестве 500...2000 м³/м³ сырья. Чем легче продукты, получаемые из данного сырья, тем выше расход H_2 и тем больше соотношение «водород : сырьё». Оптимальная температура составляет 300...425 °С. При более низкой температуре реакция идёт медленно. Увеличение температуры выше предела ограничивается термодинамическими факторами реакции гидрирования и повышением скорости реакций коксообразования. Объёмная скорость поддерживается в интервале 2...5 ч⁻¹, давление составляет около 2...5 МПа (при 5 МПа начинается интенсивное закоксовывание катализатора).

Катализаторы процесса. Современное потребление катализаторов в гидропроцессах нефтепереработки составляет около 1,5 тыс. т в год. На 2020 г. это увеличение составило до 8...10 тыс. т в год. Данный рост потребления катализаторов требует наряду с импортом также исследований и создания отечественных катализаторов для гидропроцессов. Характерными чертами современных катализаторов гидроочистки дизельных фракций являются следующие: катализатор должен содержать кобальт и молибден в форме CoMoS фазы типов II и III, которая должна быть локализована в доступных для катализатора порах; активная фаза CoMoS не должна химически взаимодействовать с носителем, а при синтезе катализаторов должны применяться биметаллические комплексные соединения Co и Mo.

Технологические параметры процесса

- Температура не выше 400...420 °С, чтобы воспрепятствовать реакциям крекинга и не снижать степень обессеривания. Нижний предел температуры обусловлен необходимостью вести процесс в газовой фазе.
- Давление обычно не выше 7...8 МПа из-за удорожания оборудования. При гидроочистке сырья с пределами выкипания выше 350 °С сырьё находится в жидкой фазе – чувствительность к давлению ниже.

Гидроочистка легких фракций

Гидроочистка бензиновых фракций применяется с целью подготовки их к каталитическому риформингу путем удаления сероорганических соединений, производных кислорода, азота, непредельных и ароматических углеводородов, отравляющих платиновый катализатор риформинга

и влияющих на его избирательность. Применение гидроочищенного сырья позволяет значительно увеличить длительность цикла работы катализатора, получить бензин лучшего качества, снизить коррозию нефтезаводского оборудования. Мышьяк и свинец, содержащиеся в неочищенном сырье риформинга в микроколичествах, накапливаясь на платиновом катализаторе, вызывают необратимую его дезактивацию. Применение гидроочищенного сырья позволяет значительно увеличить длительность цикла работы катализатора, особенно при жестком высокотемпературном режиме. В результате гидроочистки снижается содержание непредельных углеводородов, вредных примесей.

Реакция гидрирования сернистых, кислородных и азотистых соединений протекает при определенных температурах. Наиболее благоприятным температурным интервалом является 380...420 °С. Глубина очистки растет с повышением парциального давления водорода, которое зависит от общего давления в системе, расхода подаваемого ВСГ и концентрации водорода в нем. При возрастании общего давления в системе растет парциальное давление водорода, способствующее увеличению глубины гидроочистки. Блоки предварительной гидроочистки рассчитаны на переработку бензиновых фракций при давлении 2,5...5,0 МПа. С увеличением объемной скорости уменьшается время пребывания сырья в реакторе, т. е. время контакта сырья с катализатором. При этом уменьшается глубина гидрообессеривания. В случае уменьшения объемной скорости возрастает глубина гидрообессеривания, но уменьшается производительность установки. Объемная скорость гидроочистки бензина варьируется в пределах 1,0...5,0 ч⁻¹. Процесс ведут с избытком водорода. Относительное количество водорода выражается молярным соотношением водорода и сырья на входе в реактор. На гидроочистку бензина подается балансовое количество ВСГ, образующегося в процессе риформинга, соотношение ВСГ/сырье поддерживается на уровне 100...600 нм/м³. Концентрация водорода в циркулирующем газе поддерживается в районе 70...80 % объемных в зависимости от характера сырья и степени отработки катализатора гидроочистки.

Гидроочистка дизельного топлива

Гидроочистка дизельного топлива осуществляется на алюмокобальтмолибденовом катализаторе (удаляются сера, азот, кислород, металлоорганика, гидрируются олефиновые и диеновые углеводороды). Иногда для улучшения качества топлива гидрируют ароматические углеводороды, входящие в его состав. Бензиновые фракции прямой перегонки нефти, термического крекинга и коксов облагораживают до полного отсутствия кислорода, олефинов и содержания в них серы меньше 1 г/т, азота и кислорода – менее 1 г/т.

Гидроочистка дизельных фракций проводится с целью снижения в их составе общей и меркаптановой серы, для повышения стабильности при хранении и транспортировке.

Изменения показателей качества дизельных фракций в результате процесса гидроочистки:

- снижается содержание серы, азота, олефинов;
- может снижаться содержание ПАУ;
- уменьшается кислотное число;
- уменьшается йодное число;
- снижается содержание фактических смол ($c \approx 40$ до 10);
- уменьшаются плотность и коэффициент рефракции;
- понижается температура застывания;
- несколько повышается цетановое число;
- улучшается цвет топлива.

Технологические параметры гидроочистки в каждом конкретном случае определяются качеством переработки сырья, требованиями к качеству продукции и типом используемого катализатора.

В связи с разнообразием климатических зон на российских НПЗ производят дизельное топливо с различными температурными свойствами. Условно их разделяют на три подгруппы: летнее топливо – сорта С и D, межсезонное топливо – сорта Е и F, зимнее топливо – классы 1–4. Четвертый класс по терминологии ЕАЭС иногда обозначают как «Арктика». С ноября по март включительно российские НПЗ переводят производство дизельного топлива на зимние сорта и классы. Пять зимних месяцев – это 40 % от длительности полного года. Такую же долю занимают в структуре продаж и зимние сорта дизельного топлива. Объемы распределения выпускаемого ДТ в зависимости от сортов в процентном соотношении представлены на рис. 30.

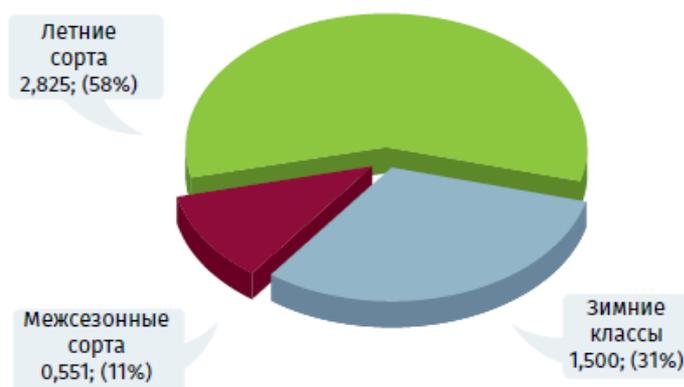


Рис. 30. Объемы распределения выпускаемого ДТ по климатическим свойствам в 2015 г.

Скорость гидрогенолиза (r) сернистых соединений в литературе описывается уравнением

$$r = \frac{dS}{dt} = k \cdot S^n, \quad (18)$$

где S – содержание серы в продукте, мас. доля %; n – порядок реакции (для индивидуальных серных соединений $n = 1$, нефтяная фракция $1 < n < 2$); k – константа скорости реакции; τ – время.

Наблюдаемый 2-й порядок объясняется неодинаковой реакционной способностью сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях:

$$d\tau = \frac{dV}{G'}, \quad (19)$$

где dV – элемент объема реактора, м³; G' – подача сырья в реактор, м³/ч.

Получаем

$$r = \frac{G' dS}{dV} = k S^n. \quad (20)$$

Уравнение (20) используется для расчета реакционного объема при гидроочистке нефтяных фракций.

Выход гидроочищенного дизельного топлива $V_{д.т}$, % мас., на исходное сырье равен:

$$V_{д.т} = 100 - V_б - V_г - \Delta S, \quad (21)$$

где $V_б$, $V_г$ – выход, соответственно, бензина и газа на сырье, % мас.; ΔS – изменение содержания серы в дизельном топливе до и после гидроочистки, % мас.

Расход водорода на гидроочистку. Водород в процессе гидроочистки расходуется:

- 1) на гидрогенолиз сероорганических соединений;
- 2) гидрирование непредельных углеводородов;
- 3) потери водорода с отходящими потоками (с отдувом и жидким гидрогенизатором).

Расход водорода на гидрогенолиз сероорганических соединений можно найти по формуле

$$G_1 = m \cdot \Delta S, \quad (22)$$

где G_1 – расход 100 % H₂ (% мас.) на сырье; ΔS – количество серы, удаляемой при гидроочистке; m – коэффициент, зависящий от характера сернистых соединений.

Поскольку в нефтяном сырье присутствуют различные сернистые соединения, определяют расход водорода на гидрогенолиз каждого из них и полученные результаты суммируются.

Значение коэффициента m : для свободной серы – 0,0625; меркаптанов – 0,062; циклических и алифатических сульфидов – 0,125; дисульфидов – 0,0938; тиофенов – 0,250; бензотиофенов – 0,187.

Расход водорода на гидрирование непредельных углеводородов равен:

$$G_2 = 2 \frac{\Delta C_n}{M}, \quad (23)$$

где G_2 – расход 100 % H_2 (% мас.) на сырье; ΔC_n – разность содержания непредельных углеводородов в сырье и гидрогенизате, % мас. на сырье, считая на моноолефины; M – средняя молекулярная масса сырья (рассчитывается по эмпирической формуле).

Мольную долю водорода, растворенного в гидрогенизате, можно рассчитать из условий фазового равновесия в газосепараторе высокого давления:

$$x'_{H_2} = \frac{y'_{H_2}}{K_p}, \quad (24)$$

где x'_{H_2} , y'_{H_2} – мольные доли водорода в паровой и жидкой фазе; K_p – константа фазового равновесия (для условий газосепаратора высокого давления при 40 °С и 4 МПа $K_p = 30$).

Рассчитывают G_3 – потери водорода от растворения в гидрогенизате; G_4 – потери водорода за счет его диффузии через стенки аппаратов и утечки через неплотности (механические потери).

Технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива приведена на рис. 31.

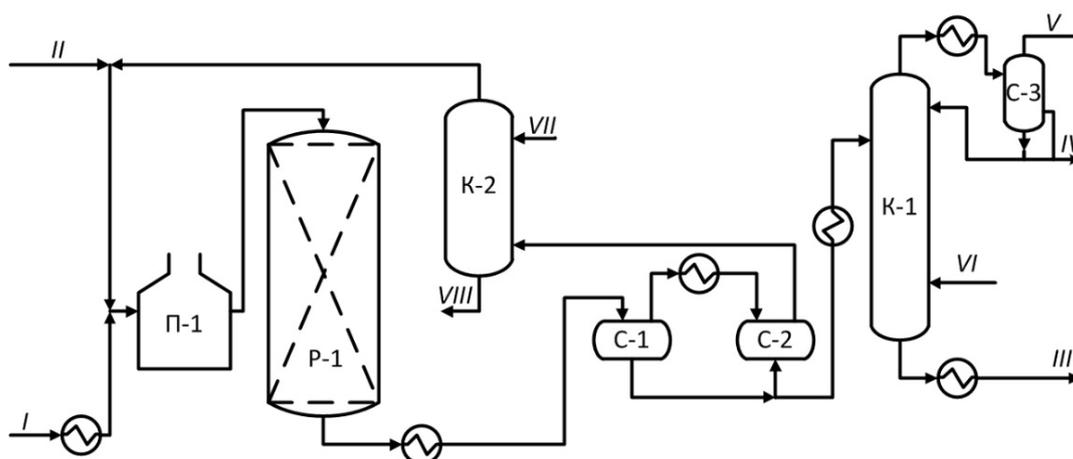


Рис. 31. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000

Циркуляционный ВСГ смешивается с сырьем, нагревается в теплообменнике и трубчатой печи и подается в реактор гидроочистки Р-1. После реактора газопродуктовая смесь частично охлаждается в теплообменниках (210...230 °С) и направляется в секцию горячей сепарации ВСГ. Секция представлена сепараторами С-1 и С-2. ВСГ из холодного сепаратора С-2 направляется на стадию очистки моноэтаноламином в абсорбере К-2 и далее идет на циркуляцию. Гидрогенизаты горячей и холодной сепараторов смешиваются и отправляются на стабилизацию на колонну К-1, где подачей подогретого в Р-1 отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляются углеводородные газы и отгон (бензин).

В настоящее время большое внимание уделяется развитию направлений по интенсификации процесса гидроочистки дизельного топлива, так как требования к качеству выпускаемых моторных топлив постоянно ужесточаются. Основные проблемы для России связаны с развитием процессов и катализаторов для получения дизельных топлив с содержанием серы ниже 10 ppm и высокими цетановыми характеристиками, что потребует введения в схему производства стадии деароматизации, строительства установок процесса гидроочистки, работающих при высоком давлении водорода, или установок гидрокрекинга тяжелого сырья для производства дизельных компонентов.

Современные промышленные катализаторы гидроочистки наряду с активными и структурообразующими компонентами содержат различные неорганические модификаторы: фосфор, бор, марганец, цинк, калий, мышьяк, сурьму, титан, редкоземельные металлы, галоиды и др.

На современном этапе развития отечественных технологий в области каталитических систем предложены:

- высокоэффективные массивные сульфидные катализаторы с высоким содержанием активной фазы (60...100 %), основанные на синтезе наноструктур методом смешения;
- каталитические системы, приготовленные твердофазным способом на основе электровзрывных и газофазных нанопорошков никеля, кобальта, молибдена, вольфрама и наноразмерного псевдобемита;
- системы катализаторов для глубокой гидроочистки с повышенной активностью и селективностью к реакциям гидродесульфуризации, гидродезазотирования, гидрирования олефинов и ароматических соединений;
- способ активации катализаторов гидроочистки в присутствии небольшого количества одного сложного эфира ортофталевой кислоты;
- способ активации катализаторов гидроочистки дизельного топлива, включающий контактирование катализатора с раствором железоз-

фенилсилоксана в органическом растворителе в условиях кавитационной гидродинамической обработки в барботажно-кавитационном слое инертного газа, для образования достаточного количества активных центров перед формованием катализатора.

4.3. Гидродеароматизация дистиллятов (ГДА)

Основное назначение – получение реактивных топлив с улучшенными эксплуатационными свойствами, а также органических растворителей. Используют для снижения содержания ароматических углеводородов в дистилляте первичной перегонки нефти и легком газойле каталитического крекинга. ГДА подвергаются фракции осветлённого керосина (150...280 °С), авиационного керосина (135...280 °С) марки РГ, дизельная фракция (195...315 °С).

Для достижения содержания ароматических углеводородов менее 10...20 % мас. и серы менее 20 ppm разработаны различные варианты одно- и двухстадийных процессов деароматизации.

Основные реакции, протекающие в процессе: гидрирование ароматических соединений; гидрирование непредельных углеводородов; гидрогенолиз S- и N-органических соединений.

Катализаторы процесса

На первой стадии применяются сульфидные алюмоникельвольфрамовые, алюмоникельмолибденовые или алюмокобальтмолибденовые катализаторы, устойчивые к действию серы в сырье, то есть фактически происходит гидроочистка, рассмотренная выше. На I стадии в зависимости от условий и состава исходной фракции: содержание ароматических соединений снижается до 18...30 % мас., содержание сернистых соединений уменьшается до 30...70 ppm. На второй стадии в присутствии катализаторов, содержащих платину и палладий, достигается глубокая деароматизация: содержание ароматических соединений снижается до уровня ниже 10 %; содержание сернистых соединений уменьшается до уровня менее 10...20 ppm.

Активность катализатора зависит: от количества металлов и способа их нанесения; физико-химических свойств носителя; количества остаточной серы в сырье.

Технологические условия процесса

Температура процесса 250...420 °С. Чем выше требования по содержанию ароматических углеводородов, тем «жестче» режим (температура, давление).

Давление 2,5...4,0 МПа.

Кратность циркуляции ВСГ находится в интервале 200...700 $\text{нм}^3/\text{м}^3$. Требуемая кратность циркуляции определяется концентрацией водорода в водородосодержащем газе.

Принципиальная технологическая схема двухстадийного процесса гидроочистки, включающая стадию деароматизации, приведена на рис. 32.

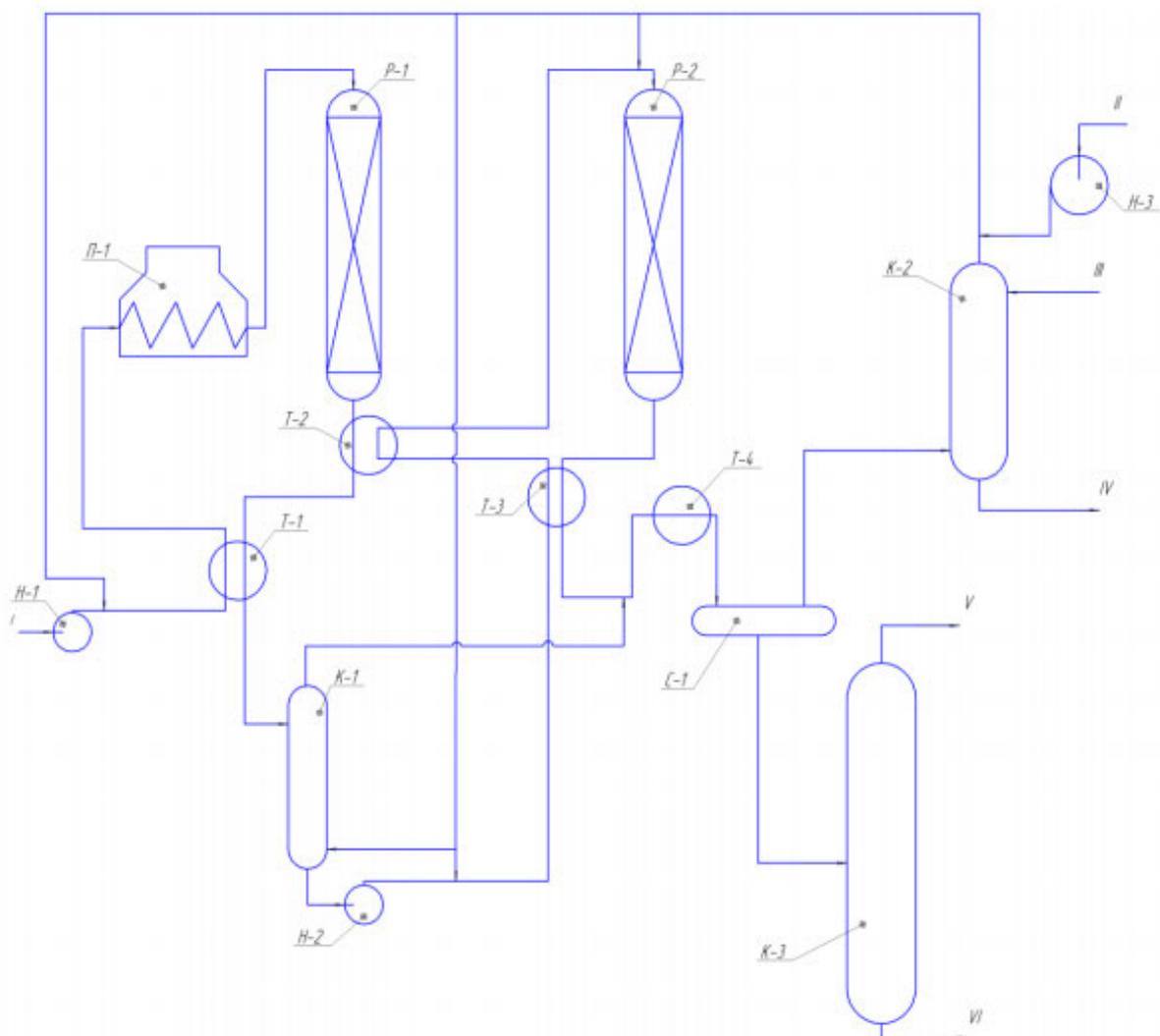


Рис. 32. Принципиальная технологическая схема установки двухстадийной гидроочистки, включающая стадию деароматизации:

I – дизельная фракция; *II* – свежий ВСГ; *III* – МЭА; *IV* – МЭА на регенерацию;
T-1, T-2, T-3, T-4 – теплообменники; *H-1, H-2* – насосы; *P-1* – реактор гидрообессеривания;
P-2 – реактор деароматизации; *S-1* – сепаратор *K-1* – колонна удаления сероводорода;
K-2 – адсорбер; *K-3* – ректификационная колонна

Сырье, смешиваясь с ЦВСГ, подается через насос *H-1* в теплообменник *T-1*, где подогревается за счет тепла реакционной массы из реактора *P-1*. Затем смесь нагревается до температуры протекания реакции в трубчатой печи *П-1* и поступает в реактор гидрообессеривания *P-1*. Ре-

акционная масса из реактора Р-1 сначала охлаждается в теплообменнике Т-2, затем в Т-1 и подается в колонну К-1 для удаления сероводорода и других примесей отдувочным ВСГ. Из куба колонны очищенная смесь подается в реактор деароматизации Р-2, предварительно нагреваясь в теплообменниках Т-3 и Т-2. После реактора Р-2 продуктовая смесь охлаждается в теплообменнике Т-3, нагревая смесь из куба колонны К-1, и в холодильнике Т-4. Охлажденная продуктовая смесь поступает в сепаратор С-1 для отделения ВСГ, который далее подается в адсорбер К-2 для отмывки МЭА и далее поступает в контур циркуляции ВСГ. Продуктовая смесь после сепаратора С-1 поступает в ректификационную колонну К-3, где из дизельного топлива через верх колонны удаляются УВ-газы и бензин-отгон. С низа колонны поступает дизельное топливо, имеющее следующие характеристики: содержание серы менее 10 ppm, содержание ароматических углеводородов 3,25 %, цетановое число 56.

4.4. Гидродеметаллизация

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

Катализатор – специальный широкопористый (размер пор – более 100 нм). Содержание металлов (V и Ni) снижается с 50 до 8 мг/кг.

Катализаторы не регенерируются, а направляются на утилизацию металлов. Технологическая схема процесс гидрообессеривания «Хайвал» представлена на рис. 33.

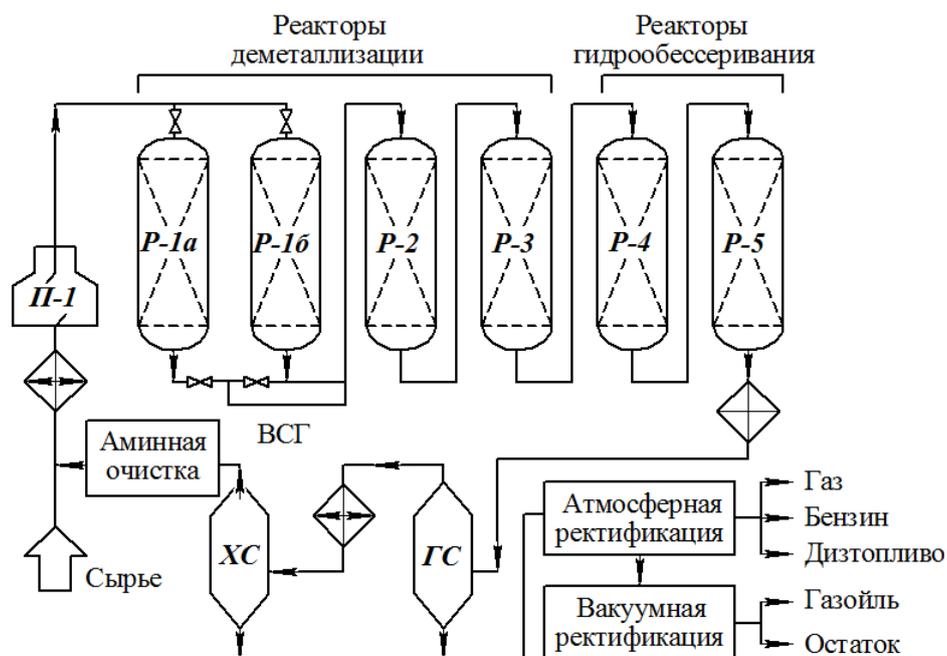


Рис. 33. Принципиальная технологическая схема установки гидрообессеривания нефтяных остатков ФИН

Продолжительность работы реакторов: защитных – 3...4 месяца, основных – 1 год. Температура процесса – около 450...550 °С. Давление 1...5 МПа.

Реакторный блок установки состоит из поочередно работающих защитных реакторов Р-1а и Р-1б, двух последовательно работающих основных реакторов Р-2 и Р-3 глубокой гидрометализации и двух последовательно работающих реакторов гидрообессеривания Р-4 и Р-5. Защитные реакторы Р-1а и Р-1б работают в режиме взаимозаменяемости: когда катализатор в работающем реакторе теряет свою деме­таллизирующую активность, переключают на другой резервный реактор без остановки установки. Продолжительность работы реакторов составляет: защитных – 3...4 месяца, остальных – 1 год.

Исходное сырье (мазуты, гудроны) смешиваются с ВСГ, реакционная смесь нагревается в печи П-1 до требуемой температуры и последовательно проходит защитный и основные реакторы гидроде­метализации и гидрообессеривания. Продукты гидрообессеривания подвергаются горячей сепарации в горячем и холодном газосепараторах, далее стабилизации и фракционированию на атмосферных вакуумных колоннах.

4.5. Каталитическая гидродепарафинизация

В процессе гидродепарафинизации протекают реакции селективного гидрокрекинга и гидроизомеризации n-парафинов, при этом молекулы парафинов каталитически разрываются и изомеризуются до изопарафинов. Также протекают вторичные реакции гидрокрекинга изопарафинов, гидрирование ароматических углеводородов до нафтенов, насыщение непредельных углеводородов и гидрирование нафтенов. В то же время может происходить глубокая гидроочистка керосина и дизельного топлива с удалением серы и азота. Селективность каталитического действия в процессах гидродепарафинизации достигается благодаря применению специальных металлцеолитных катализаторов на основе некоторых типов узкопористых цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым свойством. Катализаторы имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5...0,55 нм, доступных для проникновения и реагирования там только молекул парафинов нормального строения. Катализаторы селективного гидрокрекинга должны обладать бифункциональными свойствами, то есть гидрирующе-дегидрирующими свойствами. С одной стороны, должны содержать внутри пор кислотные центры для крекинга n-алкановых углеводородов, с другой – иметь гидрирующие центры (благородные и неблагородные металлы) для гидрирования ненасыщенных продук-

тов крекинга и предотвращения образования продуктов уплотнения и коксообразования на катализаторе (активных центрах реакций, протекающих по окислительно-восстановительному механизму). В большинстве промышленных процессов цеолитные катализаторы используются в виде таблеток, содержащих наряду с основным компонентом (цеолитом) необходимое количество инертного связующего, которое является носителем активных компонентов катализатора и обеспечивает ему требуемую прочность (окись алюминия, окись кремния, их смесь, глины). Катализаторы готовят методом ионного обмена щелочных катионов на катионы аммония, двух- или трехвалентные катионы главных подгрупп II и III групп, а также на катионы переходных элементов VIII группы периодической системы. В виде активного гидрирующего компонента в цеолиты добавляют: Co, Pd, Pt, Rh, Ru, W, Mo – либо сочетают два и более этих металлов в составе одного катализатора: Ni–W, Ni–Mo, Co–W и т. д. В настоящее время разработка процессов гидродепарафинизации и катализаторов для них осуществляется в двух направлениях: процессы и катализаторы, направленные исключительно на улучшение низкотемпературных свойств целевых продуктов; процессы и катализаторы, обеспечивающие одновременно гидродепарафинизацию и гидрооблагораживание нефтяных дистиллятов. В первом случае для получения целевого продукта требуемого качества требуется дополнительная гидрообработка сырья до или после каталитической гидродепарафинизации. Во втором случае катализатор обеспечивает требуемое качество целевого продукта в одну ступень. Процесс гидродепарафинизации проводят на установках, аналогичных по аппаратурному оформлению и технологическим режимам процессам гидроочистки. Основными параметрами, определяющими эффективность процесса, является температура и объемная скорость подачи сырья. Оптимальное сочетание этих параметров обеспечивает максимальную продолжительность межрегенерационного цикла работы катализатора. Снижение активности катализатора по мере накопления на нем коксовых отложений компенсируется повышением температуры проведения процесса. Температура проведения процесса гидроизомеризации определяется, с одной стороны, пределами выкипания используемого сырья, а с другой – активностью используемого катализатора. Она варьируется в пределах 200...480 °С.

Сырьем процесса гидродепарафинизации могут выступать среднестиллятные фракции, такие как атмосферный газойль с установок первичной переработки нефти, а также его смеси с продуктами процессов вторичной нефтепереработки, например, бензином висбрекинга.

Назначение – получение экологически чистого летнего и зимнего арктического топлива со сверхнизким содержанием серы и полиароматических углеводородов.

Катализаторы: NiO, MoO₃ (гидроочистка); CoO, MoO₃ (депарафинизация).

Принципиальная технологическая схема каталитической гидродепарафинизации представлена на рис. 34.

Установка позволяет вовлекать в производство дизельных топлив атмосферный газойль за счет облегчения его углеводородного состава и депарафинизации, а также облагораживать бензин висбрекинга, что дает возможность получить дополнительный объем сырья для установок риформинга и изомеризации.

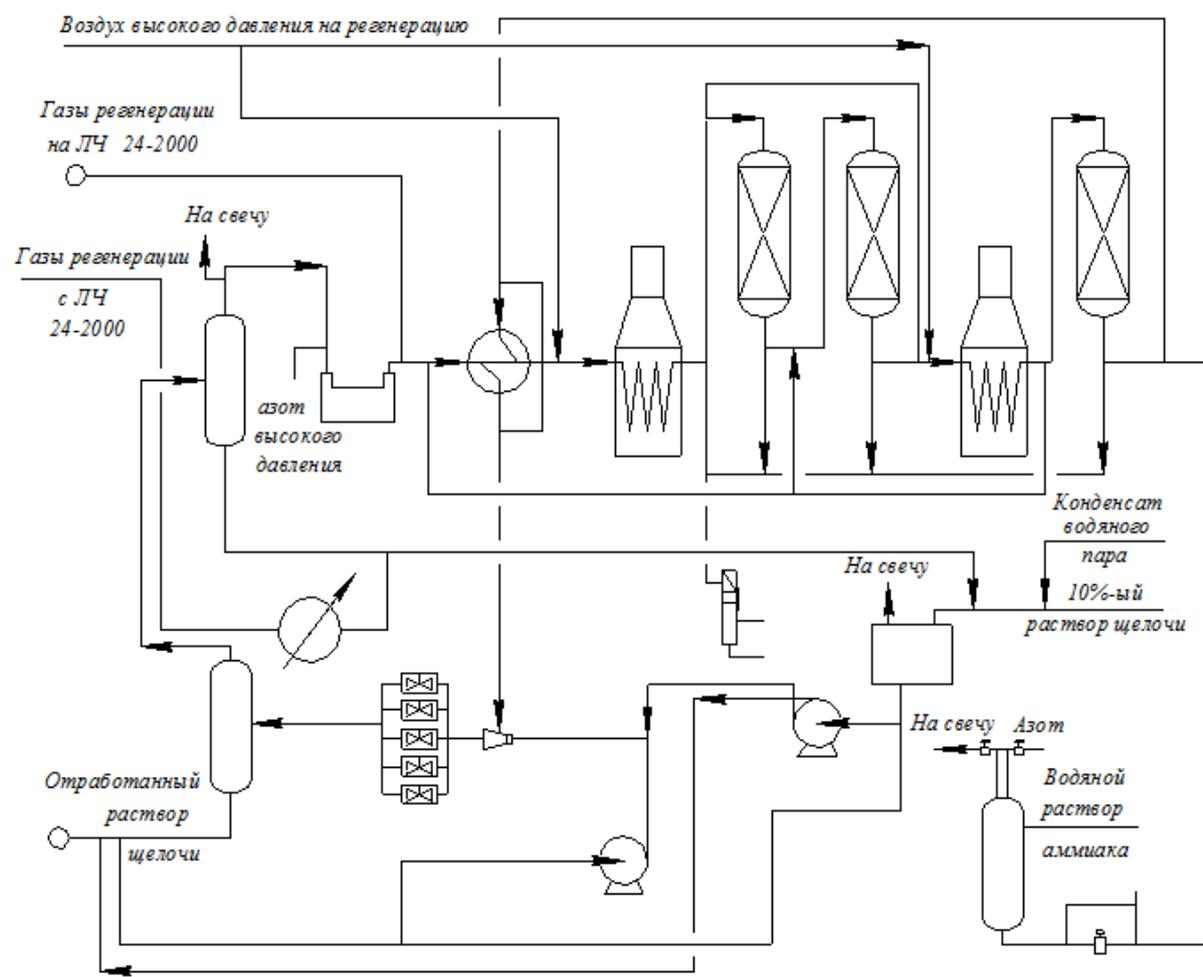


Рис. 34. Принципиальная технологическая схема каталитической гидродепарафинизации

Газопродуктовая смесь поступает в межтрубное пространство теплообменника Т-4, где нагретая теплом газопродуктовой смеси из реак-

тора Р-3 поступает далее в трубчатую печь П-1/1. Здесь температура смеси достигает 313...361 °С, после чего она поступает в последовательно соединенные реакторы гидроочистки Р-1 и Р-2 и реактор депарафинизации Р-3. Перепад температуры в первом реакторе может достигать 25 °С, поэтому между первым и вторым реакторами предусмотрена подача квенча компрессором ЦК-1. Сложность регулирования температуры на входе в Р-3 связана с тем, что процессы гидроочистки и депарафинизации имеют разную продолжительность. Для регулирования температуры в Р-3 предусмотрено два варианта: 1) охлаждение газопродуктовой смеси между реакторами Р-2 и Р-3 подачей квенча, если температура входа в Р-3 выше необходимой; 2) нагрев в печи П-1/2, если температура входа в печи ниже необходимой. Газопродуктовая смесь из реактора Р-3 отдает свое тепло в трубном пространстве теплообменника Т-4, где охлаждается, и при температуре 240 °С поступает в сепаратор С-1, где происходит разделение на парогазовую смесь и нестабильный гидрогенизат.

Основные факторы и условия ведения процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива зависят от фракционного и химического состава сырья, требуемой степени обессеривания, а также от активности применяемого катализатора. Важнейшие факторы, влияющие на процесс депарафинизации: температура, давление, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции водородсодержащего газа по отношению к сырью и активность катализатора. Наиболее оптимальной температурой для процесса гидроочистки и гидродепарафинизации является температура в пределах 300...405 °С. С повышением температуры процесса будет возрастать степень гидрирования сернистых соединений, при 380 °С будет достигаться максимум. При последующем увеличении температуры степень гидрирования уменьшается: для сернистых соединений незначительно, для непредельных углеводородов резко, в результате чего уменьшается выход жидких продуктов, увеличивается выход легких углеводородов и повышается отложение кокса на катализаторе. При увеличении общего давления повышается степень обессеривания сырья, понижается образование кокса на катализаторе, тем самым увеличивая срок его службы. В ходе изучения всех факторов, влияющих на процессы гидроочистки и гидродепарафинизации, видно, что гидрированию способствует рост парциального давления водорода. С ростом парциального давления водорода повышается скорость процесса, но происходит заметное возрастание лишь до определенного предела. Для того, чтобы достичь заданную глубину обессеривания – до 5 ppm, парциальное давление водорода на выходе из реактора должно поддерживаться не ниже

5,2 МПа. Объемная скорость подачи сырья – это отношение объема сырья, подаваемого в реактор, к объему катализатора. При повышении объемной скорости подачи сырья понижается время пребывания сырья в реакторе. При понижении объемной скорости подачи сырья повышается время контакта сырья с катализатором и увеличивается степень очистки, но вместе с тем уменьшается количество проходящего через реактор сырья, то есть понижается производительность установки гидродепарафинизации. Для процесса гидродепарафинизации объемная скорость подачи сырья находится в пределах $1,5 \dots 2,5 \text{ ч}^{-1}$. Кратность циркуляции водородсодержащего газа определяется объемом циркулирующего водородсодержащего газа в м^3 , приходящихся на 1 м^3 подаваемого сырья. Для процесса депарафинизации дизельного топлива рекомендуемая кратность циркуляции 100%-го водорода не ниже $150 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья (расход газа, приведенный к стандартным условиям), температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$, давление $101,325 \text{ кПа}$. При повышении объема циркулирующего ВСГ снижается образование кокса на катализаторе. Активность катализатора в значительной степени влияет на протекание процесса депарафинизации. При повышении активности катализатора увеличивается объемная скорость подачи сырья, достигается большая глубина обессеривания. Активность катализатора уменьшается с течением времени в результате отложения кокса и серы на его поверхности. При снижении активности катализатора проводят процесс регенерации, который заключается в выжигании кокса и серы. В случае если катализатор теряет свою активность необратимо, он заменяется на свежий.

Гидродепарафинизация масляных фракций

Назначение: производство низкозастывающих масел.

Технологические условия: температура $300 \dots 430 \text{ }^\circ\text{C}$, давление $2 \dots 10 \text{ МПа}$, ОСПС = $0,5 \dots 2 \text{ ч}^{-1}$. Выход масел $80 \dots 87 \%$. Температура застывания – минус $40 \dots 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гидродеароматизация керосиновых фракций

Каталитический процесс обратного действия по отношению к каталитическому риформингу предназначен для получения из керосиновых фракций высококачественных реактивных топлив с ограниченным содержанием ароматических углеводородов.

Технологические условия: температура $200 \dots 350 \text{ }^\circ\text{C}$, давление $5 \dots 10 \text{ МПа}$.

В России существует два варианта реализации технологии: одноступенчатый и двухступенчатый процессы (табл. 8).

Таблица 8

*Показатели отечественных процессов
гидродеароматизации реактивных топлив*

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс	
Характеристика сырья и продуктов						
Пределы выкипания, °С						
НК	135	139	161	165	187	195
КК	228	224	273	271	313	309
Содержание, % мас.:						
ароматических у/в	22,5	14,0	16,0	6,7	20,5	9,0
серы	0,07	0,001	0,045	0,001	9,0	0,001
Показатели процесса						
Давление, МПа	4		4			
Температура, °С:						
начала цикла	280		280		260/300	
конца цикла	340				300/360	
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	500...800		750...800		500/1000	
ОСПС, ч ⁻¹	4		2...3		2...3	

4.6. Каталитический риформинг бензинов

Каталитический риформинг бензинов является одним из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, занимающий ведущее место в производстве высокооктанового компонента автомобильного бензина, ароматических углеводородов и водородсодержащего газа, который широко используется в гидрогенизационных процессах облагораживания, а также процессах деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья.

Основная цель – повышение октанового числа бензинов, получение индивидуальных ароматических соединений: бензола, ксилола, толуола и дешёвого технического водорода.

Сырьё: узкие бензиновые фракции (62...180 °С), для получения ароматических углеводородов С6 – фракция с температурой кипения 62...85 °С; С7 – 85...105 °С; С8 – 105...140 °С, С7–С9 – 85...180 °С.

Продукты: катализат риформинга, содержащий до 75...80 % ароматических углеводородов, остальное – парафины и незначительное количество нафтенов.

Катализаторы, применяемые в промышленном процессе, обязательно должны обладать 2 функциями: *дегидрирующей (гидрирующей)* и *кислотной*. Дегидрирующая функция обеспечивается металлами

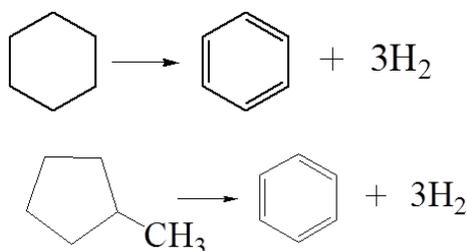
VIII группы периодической системы (Pd, Pt). Кислотная функция обусловлена кислотными свойствами носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что определяет изомеризующую и крекирующую активность катализатора. *Промоторами* катализаторов риформинга являются Re, Sn, Ir и другие. На установках риформинга с неподвижным слоем катализатора чаще всего используются Pt–Re катализаторы риформинга, которые классифицируются как:

- сбалансированные по Pt и Re, например: Pt:Re = 0,3:0,3;
- несбалансированные по Pt, например: Pt:Re = 0,4:0,2;
- несбалансированные по Re, например: Pt:Re = 0,2:0,4.

Процесс проводят при температуре 480...530 °С, давлении 1,0...3,5 МПа, объемной скорости 1...3 ч⁻¹, в среде водородсодержащего газа.

Основные реакции в процессе риформинга:

1. Реакция дегидрирования нафтенов в ароматические (в основном шестичленные нафтены):



2. Дегидроциклизация n-парафиновых углеводородов в циклические (эндотермическая) с выделением H₂:

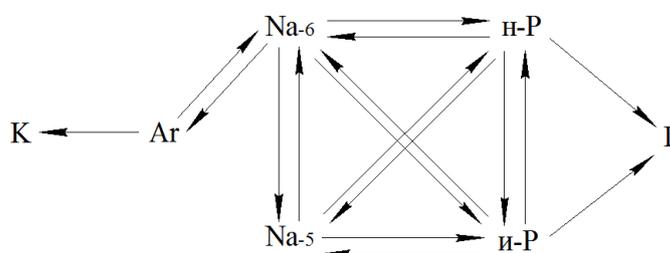


3. Гидрокрекинг: $\text{C}_{10}\text{H}_{22} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_5\text{H}_{12}$ (деструктивная гидрогенизация, ей подвергаются парафиновые, реже нафтеновые углеводороды).

4. Реакции изомеризации нафтеновых и парафиновых углеводородов.

5. Побочные реакции полимеризации, которые приводят к коксообразованию. Их подавляют, подбирая температуру и давление.

Общая формализованная схема превращений углеводородов в процессе риформинга может быть представлена в следующем виде:



Здесь Ar – ароматические углеводороды; и-Р – изопарафиновые углеводороды; n-Р – парафины нормального строения; Na-5 – пятичлен-

ные нафтены; Na-6 – шестичленные нафтены; Г – углеводородные газы; К – кокс.

Кажущаяся энергия активации реакции ароматизации составляет 92...158 кДж/моль (эндотермическая), гидрокрекинга – 117...220 кДж/моль (эндотермическая).

Технология процесса

Применяемые в настоящее время процессы по технологическим особенностям регенерации катализатора разделяют на три группы: полурегенеративные (со стационарным слоем катализатора и его периодической регенерацией с длительными циклами), циклические (со стационарным слоем катализатора и его непрерывной регенерацией с помощью резервного реактора) и регенеративные (с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией).

Полурегенеративная технология в настоящее время является наиболее массовой. Несмотря на многочисленность инженерных решений, применяемых различными фирмами, параметры процесса на полурегенеративных установках и получаемые результаты довольно близки. Как правило, в процессах применяется 3 или 4 реактора, соединенных последовательно, с изменением температуры и количества катализатора по реакторам. В первом реакторе с большей скоростью протекает дегидрирование нафтеновых углеводородов; их содержание в смеси с ароматическими углеводородами близко к равновесному. Для подавления побочных реакций гидрокрекинга нафтенов в первый реактор загружают минимальное количество катализатора и поддерживают невысокую температуру. Необходимая степень дегидрирования обеспечивается в последующих реакторах. В последних концевых реакторах преобладают реакции дегидроциклизации, изомеризации и гидрокрекинга парафиновых углеводородов; концентрация нафтенов здесь минимальная и их крекинг не имеет существенного значения. В то же время образующиеся при дегидроциклизации парафинов нафтеновые углеводороды далее интенсивно дегидрируются в ароматические. Обеим реакциям способствует высокая температура в последних реакторах. Количество загрузки катализатора в реакторах возрастает от первого к последнему, температура в первых реакторах постоянная, а в последнем выше, чем в остальных, и повышается в ходе процесса для компенсации падения активности катализатора. Давление в реакторах полурегенеративных установок 3,0...1,7 МПа; межрегенерационный цикл работы более 1 года; выход риформата 80...85 % мас. с ОЧИ 94–100 пунктов.

Технологическая схема установки полурегенеративного типа представлена на рис. 35.

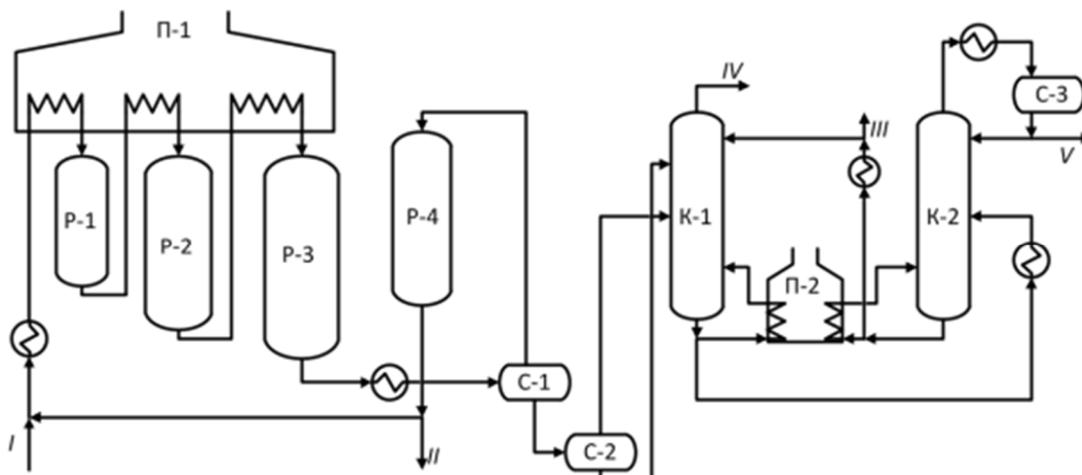


Рис. 35. Технологическая схема установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора.

Аппараты: П1 – печь, Р1-3 – реакторы риформинга; Р4 – адсорбер; С1 – сепаратор высокого давления; С2 – сепаратор низкого давления; К1 – фракционирующий адсорбер; П2 – печь; К2 – колонна стабилизации; С3 – приемник. Поток: I – гидроочищенное сырье; II – ВСГ; III – стабильный катализат; IV – сухой газ; V – головная фракция

В состав установок риформинга входят:

- блок гидроочистки сырья: удаление (гидрирование) веществ, дезактивирующих катализаторы риформинга (соединения серы, азота, металлоорганические соединения и т. д.);
- блок очистки ВСГ от соединений серы, азота и т. д.;
- реакторный блок;
- блок сепарации газа;
- блок стабилизации катализата: удаление низкокипящих компонентов (углеводородных газов) методом ректификации.

Гидроочищенное и осушенное сырье смешивают с циркулирующим ВСГ, подогревают в теплообменнике, затем в секции печи П-1 и подают в реактор Р-1. На установке имеется три-четыре адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждают в теплообменнике и холодильнике до 20...40 °С и направляют в сепаратор высокого давления С-1 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере Р-4 подают на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводят на блок предварительной гидроочистки бензина и передают другим потребителям водорода. Нестабильный катализат из С-1 подают в сепаратор низкого давления С-2, где от него отделяют легкие углеводороды. Выделившиеся в сепараторе С-2 газовую

и жидкую фазы направляют во фракционирующий абсорбер К-1. Абсорбентом служит *стабильный катализат (бензин)*. Низ абсорбера подогревают горячей струей через печь П-2. В абсорбере при давлении 1,4 МПа и температуре внизу 165 °С и вверху 40 °С отделяют сухой газ. Нестабильный катализат, выводимый с низа К-1, после подогрева в теплообменнике подают в колонну стабилизации К-2. Тепло в низ К-2 подводят циркуляцией и подогревом в печи П-1 части стабильного конденсата. Головную фракцию стабилизации после конденсации и охлаждения направляют в приемник С-3, откуда частично возвращают в К-2 на орошение, а избыток выводят из установки. Часть стабильного катализата после охлаждения в теплообменнике подают во фракционирующий абсорбер К-1, а балансовый его избыток выводят из установки.

Поскольку процесс каталитического риформинга сильно эндотермичен и протекает при высоких температурах, к зоне реакции следует подводить тепло, разбивая объем катализатора на несколько зон и подводя тепло к каждой из них.

Проходя через слой катализатора, предварительно нагретое сырье в смеси с ВСГ подвергается риформингу. При этом затрата тепла на реакцию вызывает падение температуры реакционной смеси. Осуществление реакции полностью в одном адиабатическом реакторе невозможно, т. к. общий перепад температур был бы очень значительным. Поэтому каждую реакционную зону оформляют в виде отдельного аппарата. Реакторы установки каталитического риформинга приведены на рис. 36. Число ступеней промежуточного подогрева определяется химическим составом и активностью катализатора: чем выше концентрация нафтенов и чем активнее катализатор, тем большего перепада температур следует ожидать, т. е. увеличивается необходимое число реакторов.

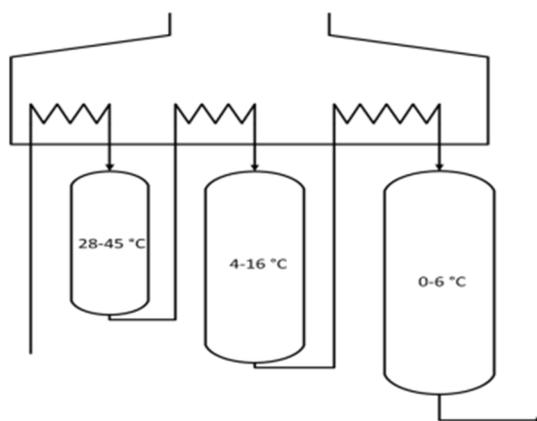


Рис. 36. Реакторы установки каталитического риформинга

В первом по ходу движения сырья реакторе проходит в основном протекающая с наибольшей скоростью сильно эндотермическая реакция

дегидрирования нафтен. В последнем протекают преимущественно эндотермические реакции дегидроциклизации и достаточно интенсивно экзотермические реакции гидрокрекинга парафинов. Поэтому в первом реакторе имеет место наибольший перепад температур – 28...45 °С, во втором – 4...16 °С, в третьем – 0...6 °С.

Высокий перепад температур можно понизить только уменьшением времени контакта сырья с катализатором, т. е. уменьшением объема катализатора. Поэтому на промышленных установках головной реактор имеет наименьший объем катализатора, а хвостовой – наибольший.

Распределение объема катализатора: от 1:2:4 до 1:3:7 (в зависимости от состава сырья и назначения процесса).

Принципиальная технологическая схема установки риформинга с движущимся слоем катализатора представлена на рис. 37.

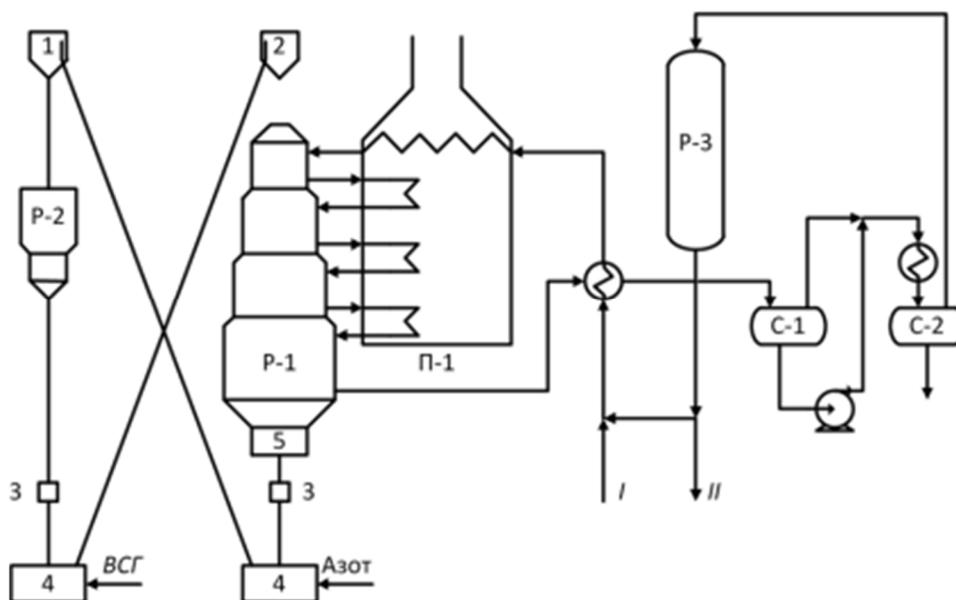


Рис. 37. Технологическая схема установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора:

1 – бункер закоксованного катализатора; 2 – бункер регенерированного катализатора; 3 – шлюз; 4 – дозатор; 5 – разгрузочное устройство;
I – гидроочищенное сырье; II – ВСГ; III – риформат на стабилизацию

Четыре реактора риформинга (P-1) располагают друг над другом и связывают между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реактора четвертой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом его подают в бункер закоксованного катализатора узла регенерации. Регенератор (P-2) представляет собой аппарат

с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода менее 1 % производят выжиг кокса, в средней при содержании кислорода 10...20 % и подаче хлорорганического соединения – окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливают в токе сухого воздуха. Разобшение зон – гидравлическое. Катализатор проходит все зоны под действием силы тяжести. Из регенератора через систему шлюзов-затворов катализатор поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и водородсодержащим газом его подают в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс риформинга проводят при пониженном давлении (0,9...0,4 МПа), на установках риформинга непрерывной регенерации катализатора применяют следующую систему операции ВСГ: катализат после реакторов и сырьевого теплообменника подают в сепаратор низкого давления С-1. Выделившиеся в нем газовую и жидкую фазы соответственно компрессором и насосом направляют в сепаратор высокого давления С-2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода.

4.7. Изомеризация n-алканов

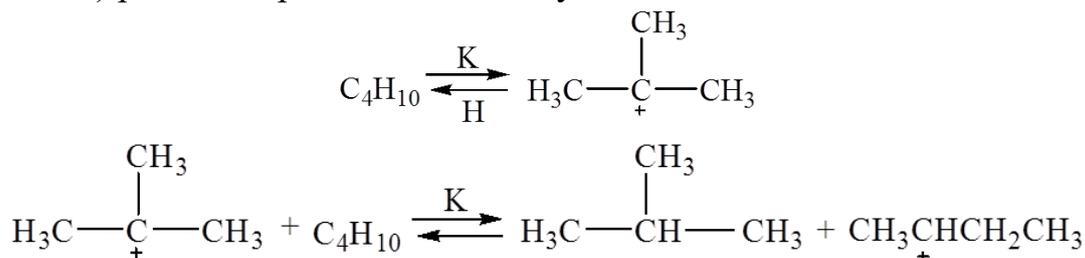
В последние годы изменение экологических требований к моторным топливам и совершенствование двигателей современных автомобилей обусловили возрастающее значение в нефтепереработке процессов, направленных на производство высокооктановых экологически чистых компонентов бензина. Один из таких процессов – изомеризация пентан-гексановой фракции. Отсутствие ароматических и серосодержащих соединений, высокое октановое число (до 93 пунктов), низкая разница между ИОЧ и МОЧ, а также доступность сырья (прямогонные фракции НК...62 °С, НК...70 °С) – главные достоинства изомеризата как компонента автомобильных бензинов. В России за последние 15 лет переход к выпуску высокооктановых бензинов классов 4 и 5 во многом был обеспечен за счет ввода в эксплуатацию более 20 установок изомеризации.

Цели изомеризации n-алканов: повышение октанового числа пентан-гексановой фракции бензинов; получение индивидуальных изопарафиновых углеводородов – и-бутана и и-пентана из n-бутана и n-пентана (сырьё для изопренового каучука).

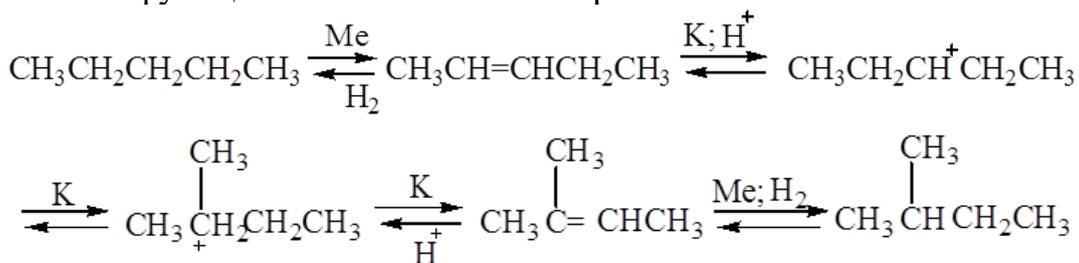
Реакции изомеризации парафиновых углеводородов являются равновесными, протекают без изменения объёма и характеризуются небольшим экзотермическим эффектом – до 10 кДж/моль.

На данный момент в промышленности для изомеризации пентангексановой фракции используют платиносодержащие катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия, цеолитов и сульфатированного диоксида циркония. Благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам катализаторы на основе SO_4/ZrO_2 рассматриваются как наиболее перспективные.

На катализаторах с сильной кислотностью носителя (изомеризация на кислотных центрах, роль металла – ограничение реакций коксообразования) реакции протекают по следующей схеме:



На бифункциональном катализаторе:



Технология процесса

На низкотемпературном катализаторе процесс проводят в газовой фазе под давлением водорода на неподвижном слое катализатора в диапазоне температур 150...200 °С. Выход изобутана за один «проход» составляет свыше 50 %. Технологическая схема приведена на рис. 38.

Смесь сырья, рециркулирующего стабильного изомеризата и тощего (ненасыщенного) абсорбента, поступает на разделение после подогрева в теплообменниках в ректификационную колонну К-1. Из нее сверху отбирается изопентановая фракция, которая поступает в колонну К-2, где происходит разделение на бутановую фракцию и чистый изопентан. Нижний продукт К-1 поступает в пентановую колонну К-3. Нижний продукт этой колонны поступает в изогексановую колонну К-4, а верхом этой колонны отбирается целевой продукт – изогексан. Отделяемая пентановая фракция (выше 90 % n-пентана) смешивается с ВСГ, подогревается в трубчатой печи П-1 и подается в реактор изомеризации со стационарным слоем катализатора Р-1. Парогазовая смесь продуктов охлаждается и конденсируется в теплообменнике и холодильнике и поступает в сепара-

тор С-5. Циркулирующий ВСГ из С-5 после осушки в адсорбере Р-2 компрессором подается на смешение с сырьем. Изомеризат стабилизируется в колонне К-5 и направляется вместе с сырьем на ректификацию. Из газа, полученного при ректификации, в абсорбере К-6 извлекается изопентан. В качестве абсорбента используется гексановая фракция.

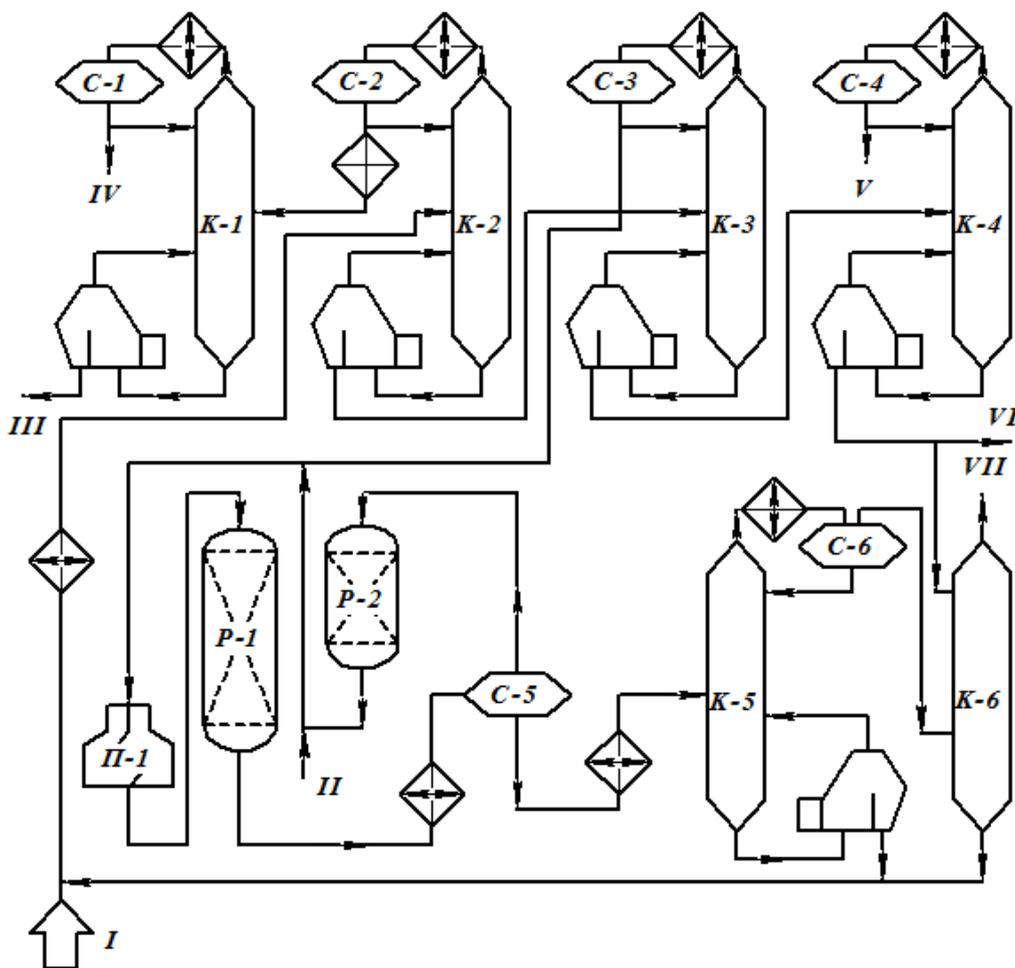


Рис. 38. Принципиальная технологическая схема установки изомеризации пентанов и гексанов.

Потоки: I – сырье; II – ВСГ; III – изопентановая фракция;

IV – бутановая фракция; V – изогексановая фракция;

VI – гексановая фракция на изомеризацию; VII – жирный газ

4.8. Алкилирование

Целевой продукт – алкилат – высокооктановый изокомпонент бензинов, он практически полностью состоит из изопарафинов, имеет высокое октановое число (90...95 по моторному методу). Основной компонент алкилата – *изооктан* (2,2,4-триметилпентан), октановое число принято, как известно, за 100.

С-алкилирование изоалканов олефинами

1. Процесс протекает с выделением 85...90 кДж/моль (20...22 ккал/моль) тепла.
2. Термодинамически предпочтительны низкие температуры.
3. При температурах ниже 100 °С реакция практически необратима.
4. Протекает по карбений-ионному цепному механизму.

Из *парафинов* к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (табл. 9), чаще всего применяют бутилены, алкилирующие *изобутан* с образованием *изооктана*.

Таблица 9

Зависимость показателей сернокислотного алкилирования изобутана от состава алкенов

Показатель	Сырье		
	Пропилен	Бутилен	Амилен
Объемный выход алкилата, % на алкен	175...187	170...172	155...160
Объемный выход изобутана, % на алкен	127...135	111...117	96...114
Удельный расход кислоты на алкилат, кг/м ³	216...240	48...72	120
Октановое число алкилата			
Моторный метод	88...90	92...94	91
Исследовательский метод	89...91	94...96	92...93

Побочные реакции

Наряду с основными реакциями С-алкилирования изобутана бутиленами в процессе протекают и побочные реакции:

- реакции деструктивного алкилирования;
- самоалкилирование изобутана;
- С-алкилирование с участием С₃ и С₅ алканов и алкенов;
- полимеризация алкенов;
- сульфирование олефинов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Побочные реакции приводят к образованию продуктов более легких или более тяжелых, чем целевой продукт, а также к потере активности и увеличению расхода катализаторов.

Катализаторы

В промышленных процессах алкилирования применение нашли серная и фтористоводородная кислоты. Наиболее важным для жидкофазного катализа показателем кислот является *растворимость* в них изобутана и олефинов. Растворимость изобутана в H₂SO₄ невелика

и приблизительно в 30 раз ниже, чем в НФ. Для ускорения химических реакций необходимо интенсифицировать процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы.

Технологические условия сернокислотного алкилирования

Технологические параметры процесса алкилирования изменяются в широком диапазоне (табл. 10).

Давление: изменение давления не оказывает существенного влияния на процесс; в реакторах с внутренней системой охлаждения поддерживают давление, равное 0,35...0,42 МПа.

При повышении температуры снижается вязкость кислоты и углеводородов и создаются более благоприятные условия для их перемешивания и диспергирования; при температуре выше 15 °С интенсифицируются побочные реакции – возрастает расход кислоты и ухудшается качество алкилата;

При снижении температуры повышается вязкость кислоты, что затрудняет создание эмульсий с высокой поверхностью раздела фаз.

Соотношение изобутан:олефин – избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции С-алкилирования.

Концентрация кислоты: используют серную кислоту, содержащую от 88 до 98 % моногидрата.

Соотношение серная кислота:сырье характеризует концентрации катализатора и сырья в реакционной смеси.

Соотношение катализатор:сырье должно быть в оптимальных пределах, при которых достигается максимальный выход алкилата высокого качества. Оптимальное значение этого отношения(объемного) – около 1,5.

Объемная скорость подачи сырья выражается отношением объема сырья, подаваемого в единицу времени, к объему катализатора в реакторе. Влияние параметра зависит от конструкции реактора и его перемешивающего устройства. При недостаточно эффективном перемешивании возможно, что не вся масса кислоты будет контактировать с углеводородным сырьем.

Таблица 10

Технологические параметры процесса секции С-алкилирования

Параметр	Значение
Температура, °С	5...15
Давление, МПа	0,6...1,0
Мольное соотношение изобутан:бутилены	(6 ...12):1
Объемное соотношение кислота:сырье	(1,1...1,5):1
Объемная скорость подачи олефинов, ч ⁻¹	0,3...0,5
Концентрация H ₂ SO ₄ по моногидрату, %	88...99

На отечественных установках применяются реакторы двух типов:

1. Реакторы с охлаждением хладагентами (аммиак, пропан) через теплообменную поверхность (по конструкции это реактор с мощной мешалкой в котором охлаждаются трубы).

2. Реакторы с охлаждением за счет испарения избытка изобутана (рис. 39, 40).

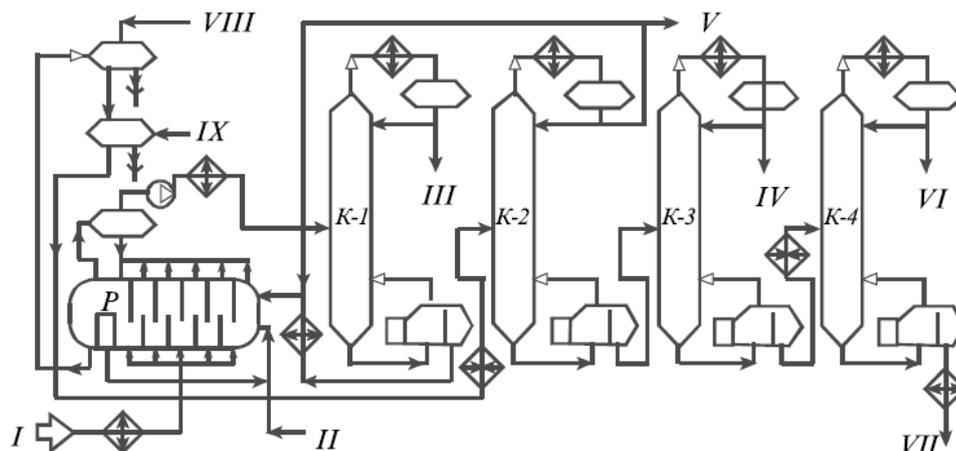


Рис. 39. Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного С-алкилирования.

Аппараты: P – реактор-алкилятор; K-1 – колонна-депропанизатор;

K-2 – колонна для отделения циркулирующего изобутана;

K-3 – колонна-дебутанизатор; K-4 – колонна для перегонки суммарного алкилата.

Потоки: I – сырье; II – свежая кислота; III – пропан; IV – бутан; V – изобутан;

VI – легкий алкилат; VII – тяжелый алкилат; VIII – раствор щелочи; IX – вода

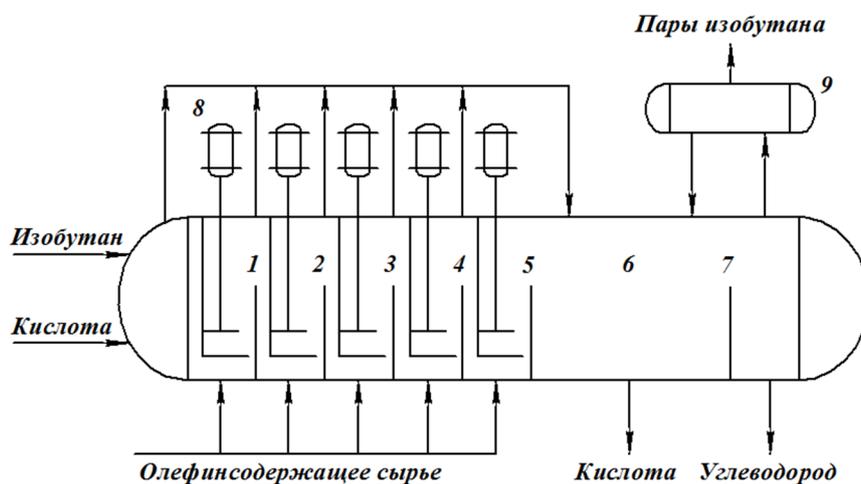


Рис. 40. Схема горизонтального каскадного реактора.

Секции: 1–5 – секции реактора; 6, 7 – отстойные зоны; 8 – мешалки; 9 – сепаратор

Исходную углеводородную смесь после очистки от сернистых соединений и обезвоживания охлаждают испаряющимся изобутаном в холодильнике и подают пятью параллельными потоками в смешительные сек-

ции реактора-алкилятора Р. Испарившиеся в реакторе изобутан и пропан через сепаратор-ресивер компрессором через холодильник подают в колонну-депропанизатор К-1. Из отстойной секции алкилятора выводят продукты алкилирования, которые после нейтрализации щелочью и промывки водой направляют в колонну К-2 для отделения циркулирующего изобутана. Нижний продукт колонны К-1 – изобутан – через кипятильник и теплообменник присоединяют к циркулирующему потоку изобутана из К-2. Нижний продукт колонны К-2 поступает в колонну-дебутанизатор К-3, а остаток К-3 – в колонну К-4 для перегонки суммарного алкилата. С верха этой колонны отбирают целевой продукт – легкий алкилат, а с низа – тяжелый алкилат (компонент дизельного топлива). Технологические параметры работы ректификационных колонн приведены в табл. 11.

Таблица 11

Технологические параметры секции ректификации

Колонна	К-1	К-2	К-3	К-4
Давление, МПа	1,6...1,7	0,7	0,4	0,12...0,13
Температура верха, °С	40...45	45...50	45...50	100...110
Температура низа, °С	85...100	95...100	130...140	200...220
Число тарелок	40	80	40	20

Реактор представляет собой полый горизонтальный цилиндр, разделенный перегородками на *секции (каскады)* с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт кислоты с сырьем. Предпоследняя секция служит сепаратором, в котором кислоту отделяют от углеводородов.

Каталитическое О-алкилирование

Назначение процесса – производство высокооктанового кислородсодержащего компонента автобензина О-алкилированием метанола изобутиленом. Целевой продукт – метил-*трет*-бутиловый эфир, свойства которого перечислены в табл. 12.

Таблица 12

Свойства МТБЭ

Параметр	Значение
Плотность	0,7405
Температура, С°:	
кипения	55,2
замерзания	-108,6
Теплота испарения, кДж/кг	342,3
ОЧИ	115...135
ОЧМ	98...101

К достоинствам МТБЭ относятся: высокое октановое число; низкая температура кипения; высокая полнота сгорания; меньшая токсичность выхлопных газов.

Теоретические основы процесса

- Механизм реакций – цепной карбений-ионный.
- Реакции протекают с выделением 66 кДж/моль тепла.
- Основные стадии процесса: протонирование изобутена гидрид-ионом кислотного катализатора; взаимодействие третичного бутенового карбениевого иона с метанолом; реакция протона с изобутиеном; обрыв цепи; возвращение протона к катализатору.

К качеству катализаторов процесса используются: серная, фосфорная, борная кислоты; оксиды алюминия, цеолиты, сульфогли, сульфированные ионообменные смолы.

Технологическая схема получения МТБЭ приведена на рис. 41.

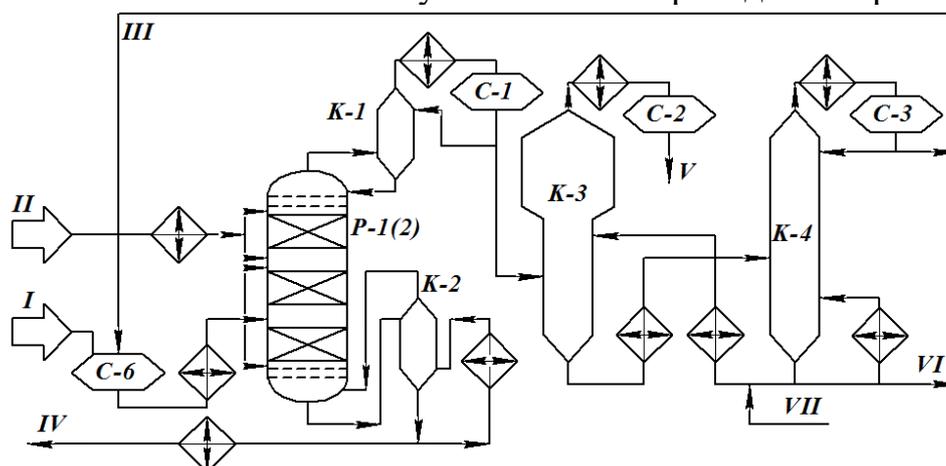


Рис. 41. Принципиальная технологическая схема получения МТБЭ

В качестве сырья используется метанол марки А и бутан-бутиленовая фракция различного происхождения (табл. 13).

Таблица 13

Характеристика сырья

Компонент	ББФ каталитического крекинга	ББФ пиролиза после очистки от бутадиенов
$\sum C_3$	1,9	<1
Изобутан	32	2
Н-бутан	10	12
Бутен-1 + бутен-2	44,4	17
Изобутилен	10	48
$\sum C_5$	1,7	<0,1

Процесс проводят в широком диапазоне изменения технологических параметров (табл. 14).

Таблица 14

Управление процессом

Технологические параметры	Значение
Температура, °С	60...70
Давление, МПа	0,7...0,75
ОСП ББФ, ч ⁻¹	1,5
Мольное соотношение метанол/изобутан	4/1
Кратность циркуляции метанола к изобутену	9,4/1

Синтез осуществляется в реакционно-ректификационном аппарате, состоящем из средней реакторной зоны, разделенной на три слоя катализатора, а также верхней и нижней ректификационных зон с несколькими тарелками в каждой. Также в схему включены два реактора: один реактор работает в режиме форконтактной очистки сырья на отработанном катализаторе, а другой – в режиме синтеза МТБЭ на свежем катализаторе.

5. ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Повышение глубины переработки нефти до 90...91 % и выхода светлых нефтепродуктов до 70...79 % является одной из основных научно-технических задач в соответствии с Энергетической стратегией развития России до 2035 г. В связи с этим значительные усилия научного сообщества сосредоточены на разработке и оптимизации процессов и катализаторов переработки тяжелых нефтяных фракций, в том числе каталитического крекинга и гидрокрекинга нефтяного сырья.

5.1. Гидрокрекинг нефтяного сырья

Гидрокрекинг – каталитический процесс переработки нефтяных дистиллятов и остатков при умеренных температурах и повышенных давлениях водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами. Гидрокрекинг позволяет получать широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов с высокими выходами:

- 1) сжиженные газы C_3-C_4 ;
- 2) бензин, реактивное и дизельное топливо;
- 3) компоненты масел.

Сырьем может быть практически любое нефтяное сырье при соответствующем подборе условий и катализаторов.

Наибольшее развитие процессы гидрокрекинга получили в США, где его мощности составляют около 75 млн т в год (9,3 % от объема первичной переработки нефти). В России суммарная мощность установок гидрокрекинга составляет всего 0,4 % от объема первичной переработки нефти. Установки гидрокрекинга имеются на нефтеперерабатывающих заводах в Уфе, Волгограде, Перми, Самаре, Сызрани, Ангарске, Ярославле, Омске, Киришах. Строятся установки в Ачинске и Комсомольске-на-Амуре.

Классификация процессов гидрокрекинга

1. *Гидрокрекинг бензиновых фракций* с целью получения изопарафинов C_3-C_5 для производства синтетического каучука.
2. *Селективный гидрокрекинг бензинов* (с целью увеличения ОЧ), реактивных и дизельных топлив (с целью снижения температуры застывания).
3. *Гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций* и газойлей каталитического крекинга с целью снижения содержания ароматических углеводородов.
4. Легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с получением дизельных фракций.

5. *Гидрокрекинг вакуумных дистиллятов* с целью получения высокоиндексных масел.

6. *Гидрокрекинг нефтяных остатков* с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и малосернистого сырья каталитического крекинга.

По характеру перерабатываемого сырья процессы гидрокрекинга подразделяются на два типа:

- процессы переработки дистиллятного сырья;
- процессы переработки остаточного сырья.

Наиболее часто процесс гидрокрекинга применяется для переработки вакуумных газойлей и нефтяных остатков с целью повышения глубины переработки нефти, а также для подготовки сырья каталитического крекинга.

По способу технологического оформления процессы бывают одноступенчатыми, осуществляемыми в одну или две стадии (однотайные или двухстадийные), и двухступенчатыми. Процессы гидрокрекинга могут осуществляться со стационарным слоем катализатора или с движущимся, за проход или с рециркуляцией непревращенного сырья.

Особенности химизма и механизма реакций процесса

Гидрокрекинг можно рассматривать как совмещенный процесс, в котором одновременно осуществляются реакции гидрогенолиза гетероатомных соединений, дегидро-гидрирования, а также крекинга (разрыв связи C–C) с получением более низкомолекулярных продуктов, очищенных от соединений S, N, O, не содержащих олефинов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге.

В результате получают продукты: более низкомолекулярные по сравнению с исходным сырьем; очищенные от гетероатомов; не содержащие олефинов; менее ароматизированные, чем при каталитическом крекинге.

Основные реакции гидрокрекинга нефтяного сырья

1. Гидрогенолиз гетероорганических соединений (серы, азота, кислорода).
2. Гидрирование ароматических углеводородов и непредельных соединений.
3. Крекинг парафиновых и нафтеновых углеводородов.
4. Деалкилирование циклических структур.
5. Изомеризация образующихся низкомолекулярных парафинов.

Катализаторы гидрокрекинга

Ассортимент современных катализаторов гидрокрекинга достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса.

Обычно катализаторы гидрокрекинга состоят из следующих трех компонентов: кислотного, дегидрирующего-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру.

Кислотный компонент (выполняет крекирующую и изомеризующую функции): цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галоген.

Дегидрирующий-гидрирующий компонент: металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo или W). Для активирования катализаторов используют промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др.

Связующий компонент обеспечивает механическую прочность и пористую структуру. Функцию связующего могут выполнять кислотные компоненты (оксид алюминия, алюмосиликаты), оксиды кремния, титана, циркония.

Обычно никельмолибденовые, кобальтмолибденовые и никельвольфрамовые катализаторы гидрокрекинга поставляются в нестабильной оксидной форме, в которой катализатор теряет активность уже через несколько недель. Поэтому оксиды металлов переводят в активную и стабильную сульфидированную форму либо жидкофазным, либо газофазным сульфидированием непосредственно в реакторе гидрокрекинга.

Результаты гидрокрекинга (материальный баланс и качество продуктов) нефтяного сырья в сильной степени определяются свойствами катализатора: его гидрирующей и кислотной активностями и их соотношением. В зависимости от целевого назначения могут применяться катализаторы с преобладанием либо гидрирующей, либо крекирующей активности. В результате будут получаться продукты соответственно легкого или глубокого гидрокрекинга.

При гидрокрекинге нефтяных остатков исходное сырье целесообразно подвергнуть предварительной демееталлизации и гидрообессериванию на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоемкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностью.

Управляющие параметры

Температура: а) оптимальный интервал температур 360...440 °С; б) по мере уменьшения активности катализатора температуру повышают; в) при чрезмерном повышении температуры усиливается роль реакций газо- и коксообразования.

Давление: большинство промышленных установок гидрокрекинга работает под давлением 15...17 МПа.

В табл. 15 приведена характеристика моторных топлив, полученных гидрокрекингом при высоком давлении.

Таблица 15

Качество моторных топлив, полученных гидрокрекингом

Показатель	Бензин		Реактивное топливо	Дизельное топливо
	легкий	тяжелый		
Сера, ppm	1...10	2...10	2...30	5...50
Азот, ppm	1...5	1...5	1...10	1...10
Ароматические углеводороды, % мас.:				
начало цикла	–	–	5...10	5...10
конец цикла	–	–	10...20	10...20
МОС	79...81	56...58	–	–
ИОС	82...84	60...62	–	–
Цетановое число	–	–	–	52...56
Высота некопящего пламени, мм	–	–	23...28	–

Кратность циркуляции ВСТ: колеблется в зависимости от назначения процесса в пределах 800...2000 м³/м³ (по отношению к перерабатываемому сырью).

Расход водорода: а) зависит от назначения процесса, используемого сырья, катализатора, режима, глубины процесса, и других факторов; б) чем легче продукты и тяжелее сырье, тем больше расход водорода и тем выше должно быть соотношение водород : сырье.

Гидрокрекинг бензиновых фракций

Целевое назначение: получение изопарафиновых углеводородов C₅–C₆ – ценного сырья для производства синтетических каучуков.

Технологические условия: температура 350 °С, давление 4 МПа, ОСПС = 0,5 – 1,5 ч⁻¹.

Выходы продуктов: 31 % изобутана, 16 % изопентанов, 10 % изогексанов.

5.2. Гидрокрекинг вакуумного газойля

Типичным сырьем для гидрокрекинга является вакуумный газойль – тяжелая нефтяная фракция, получаемая вакуумной дистилляцией атмосферного остатка (мазута). Вакуумный газойль при комнатной температуре представляет собой вязкую массу темно-коричневого цвета с зеленоватым оттенком плотностью более 0,9 г/см³. Имеет температуру начала кипения приблизительно 360 °С, а температуру конца кипения – около 540 °С, что соответствует углеводородам C₁₆–C₅₀.

Гидрокрекинг является эффективным и исключительно гибким и каталитическим процессом, позволяющим комплексно решить проблему *глубокой переработки вакуумных дистиллятов (ГКВД)* с получением широкого ассортимента моторных топлив. Гидрокрекинг вакуумного газойля позволяет получать одновременно с малосернистым сырьем для каталитического крекинга значительные количества дизельных топлив.

За рубежом (НПЗ США, Западной Европы и Японии) получили широкое развитие процессы ГКВД при давлении 15...17 МПа, направленные на получение бензина (разработаны ЮОП, ФИН, «Шелл» и «Юнион Ойл»).

В нашей стране целесообразна реализации этого процесса с получением *дизельных топлив* при давлении 10...12 МПа и *реактивных топлив* при давлении 15 МПа.

ВНИИ НП разработаны отечественные модификаций процесса (табл. 16):

- одноступенчатый ГКВД – процесс 68-2к;
- двухступенчатый ГКВД – процесс 68-3к.

Одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумных дистиллятов

Технологические условия: температура 420...450 °С; давление 8 МПа; ОСПС = 1...1,5 ч⁻¹; кратность циркуляции ВСГ 1200 м³/м³.

Катализатор: АНМЦ.

Продукты: 60 % летнего дизельного топлива с содержанием серы 0,1 % и температурой застывания –15 °С.

Недостатки: короткий цикл работы одностадийного процесса (3...4 месяца).

Процесс проводят в многослойном (до пяти слоев) реакторе с несколькими типами катализаторов. Для того чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25 °С, между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ (*квенчинг*) и установлены контактно-распределительные устройства, обеспечивающие тепло- и массообмен между газом и реагирующим потоком и равномерное распределение газожидкостного потока над слоем катализатора.

Сырье (фракция с пределами выкипания 350...500 °С) и рециркулирующий гидрокрекинг-остаток смешивают с ВСГ, нагревают сначала в теплообменниках, затем в печи П-1 до температуры реакции и подают в реактор Р-1 (рис. 42). Реакционную смесь охлаждают в сырьевых теплообменниках, далее в воздушных холодильниках и с температурой 45...55 °С направляют в сепаратор высокого давления С-1, где происходит разделение на ВСГ и нестабильный гидрогенизат. ВСГ после очистки от H₂S в абсорбере К-4 компрессором подают на циркуляцию. Нестабильный

гидрогенизат через редукционный клапан направляют в сепаратор низкого давления С-2, где выделяют часть углеводородных газов, а жидкий поток подают через теплообменники в стабилизационную колонну К-1 для отгонки углеводородных газов и легкого бензина. Стабильный гидрогенизат далее разделяют в атмосферной колонне К-2 на тяжелый бензин, дизельное топливо (через отпарную колонну К-3) и фракцию с температурой кипения выше 360 °С, часть которой может служить как рециркулят, а балансовое количество – как сырье для пиролиза, основа смазочных масел и т. д.

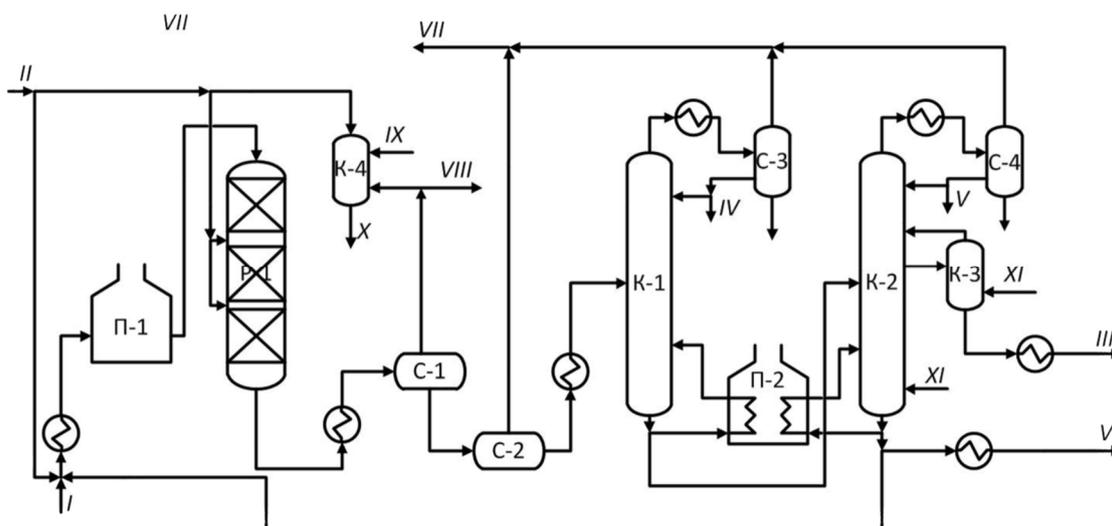


Рис. 42. Технологическая схема одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля.

Потоки: I – сырье; II – ВСГ; III – дизельное топливо; IV – легкий бензин; V – тяжелый бензин; VI – тяжелый газойль; VII – углеводородные газы на ГФУ; VIII – газы отдува; IX – регенерированный раствор МЭА; X – раствор МЭА на регенерацию; XI – водяной пар

Реактор Р-1 многослойный (рис. 42) с промежуточным вводом квенчинга (ВСГ), перепад температуры по слою – не более 25 °С. Высота реактора – 15...20 м, внутренний диаметр – 2...3 м, масса – 500...700 т. Как правило, на установке две параллельно работающие секции.

Таблица 16

Характеристики процессов получения средних дистиллятов при одно- и двухступенчатом вариантах процесса ГКВД

Показатель	Вид топлива	
	Дизельное	Реактивное
Сырье		
Плотность, г/см ³	0,905/0,909*	0,894/0,909*
НК...КК	282...494/ 350...500	250...463/ 350...550

Показатель	Вид топлива	
	Дизельное	Реактивное
Содержание		
Сера, % мас.	2,75/2,55*	1,8/2,55*
Азот, ppm	940/695*	1000/695
Выход, % на сырье		
H ₂ S	3,03/2,20	2,03/2,20
C1 + C2	0,40/0,58	1,47/0,60
C3 + C4	0,79/3,40	4,10/3,77
Легкий бензин	1,28/7,48	9,10/14,09
Тяжелый бензин	8,53**/12,44	13,50/16,92
Реактивное топливо	–	73,33/60,52
Дизельное топливо	88,03/75,36	–
Итого	102,06/101,46	103,53/103,10
Расход водорода, м ³ /т	231/282	211/341

* Данные для газойля с температурой выкипания 403 °С (10 %).

** Широкая бензиновая фракция.

Мощность одноступенчатого процесса – до 1 млн т в год по дизельному топливу (табл. 17) или до 0,63 млн т в год по реактивному топливу (табл. 18).

Таблица 17

Дизельное топливо

Плотность, г/см ³	0,842/0,820
Цетановое число	54/58
Температура застывания, °С	–18/–30
Содержание серы, ppm	100/10

Таблица 18

Реактивное топливо

Плотность, г/см ³	0,788/0,795
Температура застывания, °С	–55/–60
Высота некоптящего пламени, мм	27/25

Преимущества и недостатки процесса гидрокрекинга

Наличие установки гидрокрекинга позволяет переключать мощности НПЗ с выпуска больших количеств бензина (когда установка гидрокрекинга работает) на выпуск больших количеств дизельного топлива (когда она отключена).

Гидрокрекинг повышает качество компонентов бензина и дистиллята.

В процессе гидрокрекинга используются худшие из компонентов дистиллята и получают компонент бензина выше среднего качества.

Гидрокрекинг позволяет производить значительные количества изобутана, что оказывается полезным для управления количеством сырья в процессе алкилирования.

Использование установок гидрокрекинга позволяет увеличить объем продуктов на 25 %.

В настоящее время широко используются около 10 различных типов установок гидрокрекинга, но все они очень похожи на типичную конструкцию.

Недостатки процесса гидрокрекинга: большая металлоемкость; большие капитальные и эксплуатационные затраты; высокая стоимость водородной установки и самого водорода.

5.3. Каталитический крекинг с предварительной гидроочисткой вакуумного газойля

Каталитический крекинг – один из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти. Мощность современных установок в среднем от 1,5 до 2,5 млн т, однако на заводах ведущих мировых компаний существуют установки и бóльшей мощности.

Технология каталитического крекинга обеспечивает производство около четверти бензина от мирового фонда. Наряду с увеличением потребности в моторном топливе ежегодное увеличение спроса на пропилен составляет около 5...6 %, поэтому олефинсодержащий газ каталитического крекинга, характеризующийся высоким содержанием углеводородов C₃–C₄ (от 16,0 до 38,4 %), представляет ценность для нефтехимической промышленности.

Назначение процесса каталитического крекинга: производство с максимальным выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина; ценных сжиженных газов – сырья для последующих производств алкилата и метил-трет-бутилового эфира; получение легкого газойля, используемого в качестве компонента для дизельного топлива; получение тяжелого газойля как сырья для производства технического углерода и электродного кокса.

Характеристика сырья для каталитического крекинга

Сегодня в процессе каталитического крекинга переработке подвергается сырье различных типов – вакуумные и атмосферные газойли и мазуты, газойли коксования, висбрекинга, кубовые остатки гидрокрекинга,

комбинации перечисленных потоков, их смеси с растительным сырьем и др. (вакуумный дистиллят (газойль) широкого фракционного состава 350...500 °С). Выход бензиновой фракции на установках каталитического крекинга в России и США достигает более 50...70 % об. по сравнению с 30...40,0 % об. выхода бензина на начальных этапах развития процесса.

Современная тенденция – утяжеление сырья, поэтому в переработку вовлекают глубоковакуумные газойли с температурой конца кипения 540...620 °С, а также остаточное сырье (мазуты, гудроны, их смеси с дистиллятным сырьем) без или после предварительного облагораживания гидроочисткой, деасфальтизацией или деметаллизацией.

Условия процесса каталитического крекинга

Процесс проводят при температуре 450...525 °С, давлении 0,1...0,3 МПа; результирующий тепловой эффект является эндотермическим и может изменяться от 100 до 400 кДж/кг сырья.

Более чем за 70-летний период формирования каталитического крекинга (стационарный слой – движущийся слой шарикового катализатора – «кипящий» слой микросферического катализатора – лифт-реактора) при переходе от таблетированных катализаторов на основе природных глин к микросферическим цеолитсодержащим достигнуто существенное увеличение выхода светлых нефтепродуктов и легких алкенов (табл. 19).

Таблица 19

Эволюция процесса каталитического крекинга

Показатель	Неподвижный слой катализатора	Движущийся слой катализатора	Псевдо-ожиженный слой катализатора	Восходящий поток (лифт-реактор)
Катализаторы	аморфные			цеолитсодержащие
Время реакции, мин	15...20	15...30	18	0,05
Время выжига кокса в регенераторе, мин	40...80	80...90	60...70	30...40
Мощность установки, тыс. т/год	50...100	250...400	1200	2500
Выход бензина, %	20...25	30...37	40...53	55...65

Облагораживание сырья каталитического крекинга

Каталитическая гидроочистка вакуумных газойлей позволяет:

- существенно снизить содержание сернистых, азотистых соединений во всех жидких продуктах;
- существенно уменьшить содержание металлов, что снижает расход катализаторов;
- увеличить выход целевых (более высокого качества) продуктов и снизить выход газойлей и кокса;
- полициклические арены и смолы подвергаются частичному гидрокрекингу, снижается коксообразование на катализаторе, возрастает срок его службы.

Физико-химические основы процесса каталитического крекинга

Сущность процесса заключается в разложении углеводородов, входящих в состав сырья (вакуумного газойля), под воздействием температуры в присутствии цеолитсодержащего алюмосиликатного катализатора по схеме (рис. 43).



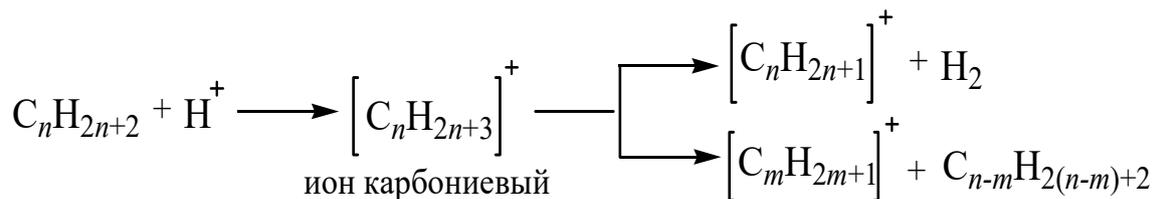
Рис. 43. Формализованная схема процесса каталитического крекинга

Химизм процесса

Парафиновые углеводороды



Реакция присоединения к углеводороду электродефицитных кислотных групп катализатора:



Олефиновые



Нафтеновые углеводороды при взаимодействии с протоном (H^+), кислотами Льюиса (L), карбокатионами (R^+) подвергаются разрыву связи C–C или C–H с образованием соответственно карбониевых или олефиновых ионов.

Ароматические углеводороды присоединяют протон к ароматическому ядру. Длинные боковые углеводородные цепи могут образовывать карбокатионы аналогично алифатическим углеводородам.

Формализованная схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга представлена на рис. 44.

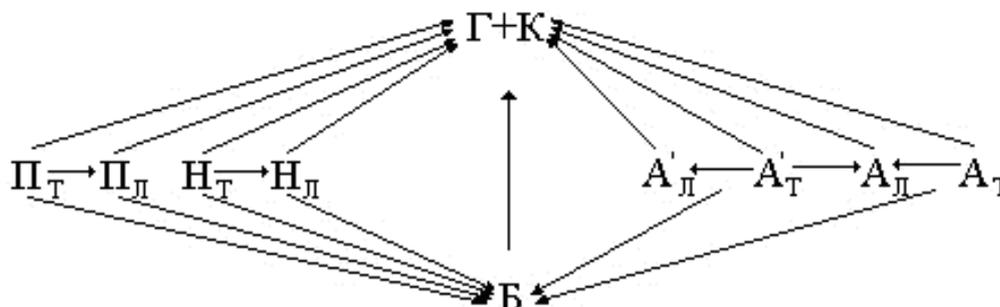


Рис. 44. Схема реакций каталитического крекинга нефтяных фракций:

P_m, H_m, A_m, A'_m – соответственно парафины, нафтены, ароматические и алифатические заместители алкилароматических углеводородов в тяжелом газойле (фракция, выкипающая при температуре выше $340^\circ C$); P_l, H_l, A_l, A'_l – то же для фракции с температурой кипения $220...340^\circ C$; B – бензиновая фракция; G – углеводороды C_1-C_4 ; K – кокс

Основным типом побочных реакций, протекающих в процессе каталитического крекинга, является коксообразование на поверхности катализаторов.

На поверхности катализаторов крекинга отлагаются коксогенные соединения (кокс) следующих типов:

1. «Каталитический» кокс, образующийся на кислотных катализаторах (циклизация олефинов, конденсация ароматических, H-перенос).

2. «Дегидрогенизационный» кокс, который образуется в результате реакций дегидрирования на металлах, содержащихся в сырье.

3. «Хемосорбционный» кокс получается в результате необратимой хемосорбции высококипящих полициклических аренов и смолистоасфальтеновых компонентов сырья (коксуемость сырья).

4. «Десорбируемый» кокс остается в порах катализатора в результате неполной десорбции в отпарных зонах реакционных аппаратов.

Кинетика процесса

Кинетика превращения индивидуальных углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах описывается уравнением 1-го порядка:

$$K_{\text{эф}} = V_0 / (1 - x), \quad (25)$$

где $K_{\text{эф}}$ – эффективная константа скорости реакции, моль/с · г; V_0 – скорость подачи жидкого сырья, моль/с · г; x – степень конверсии сырья, мольные доли.

Катализаторы крекинга

Лидирующую позицию в нефтеперерабатывающей промышленности по экономическим и технологическим показателям сегодня занимают микросферические цеолитсодержащие катализаторы, модифицированные различными добавками. До 2014 г. более 80 % установок каталитического крекинга использовали импортные катализаторы, крупнейшими производителями которых в мире являются BASF Catalysts, Grace Davison и Albemarle.

В России производителями микросферических катализаторов крекинга, не уступающих по эксплуатационным свойствам мировым производителям, являются ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» и ООО «Стерлитамакский завод катализаторов», относящиеся к ООО «КНТ Групп» (города Ишимбай и Стерлитамак, Республика Башкортостан) и АО «Газпромнефть – Омский НПЗ» (г. Омск).

Разработка и создание катализаторов является приоритетным направлением совершенствования отечественной переработки. С целью снижения зависимости отечественных НПЗ от импортных катализаторов и создания катализаторов, превосходящих по эффективности зарубежные аналоги, к 2020 г. запланировано создание современного комплекса производства катализаторов, в том числе катализаторов крекинга в г. Омске. Кроме того, в 2016 г. на территории «Газпромнефть – ОНПЗ» введена в эксплуатацию пилотная установка каталитического крекинга для тестирования катализаторов по заказу предприятий ПАО «Газпром» и внешних организаций для выбора наиболее эффективных катализаторов оптимизации технологических условий процесса.

Состав катализаторов крекинга (соотношение цеолитов, промоторы, щелочноземельные и переходные металлы, редкоземельные элементы, фосфор и др.) контролируют структурно-селективные свойства катализатора – характеристики пор, кислотность катализатора, активность, гидротермальную стабильность.

Катализаторы крекинга включают следующие *основные компоненты*: матрица (носитель); активный компонент (цеолит); вспомогательные активные и неактивные добавки.

Матрица выполняет функцию носителя – поверхности, на которой диспергируют основной активный компонент – цеолит и вспомогательные добавки, – а также функцию слабого кислотного катализатора первичного крекирования (синтетический аморфный алюмосиликат). Общая формула – $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2)$. *Активный компонент* – цеолит – алюмосиликат с трехмерной кристаллической структурой.

5.4. Технологическое оформление процесса каталитического крекинга

На российских предприятиях сегодня широкое внедрение получили установки каталитического крекинга с лифт-реактором и использованием микросферических цеолитсодержащих катализаторов отечественных и зарубежных производителей различных марок, обеспечивающих выход бензина до 60 % мас. Такие установки отличаются от своих предшественников более высокими производительностью по сырью, конверсией – до 63...66 % мас. и выходом целевого продукта при снижении времени контакта сырья и катализатора (около 3,5 с).

В зарубежной практике широкое распространение получили установки каталитического крекинга, предназначенные для переработки остаточного нефтяного сырья, в частности остатков атмосферно-вакуумных установок, с целью получения максимального выхода газообразных углеводородов (этилен, пропилен и др.), высокооктанового компонента бензина или компонента дизельного топлива.

Вовлечение в переработку тяжёлого нефтяного сырья приводит к усиленному коксообразованию на стадии реакции, а следовательно, повышению температуры катализатора на стадии регенерации. Это влечет за собой существенное изменение конструктивных особенностей аппарата, включая использование многоступенчатой регенерации, холодильников для катализатора и пр. для регулировки теплового баланса системы.

Технология MSCC позволяет минимизировать закоксовывание катализатора при переработке утяжеленного вакуумного газойля. Особенностью данной технологии является улучшенная система контактирования сырья и катализатора: сырье вводят перпендикулярно движущемуся

вниз потоку катализатора. Продукты реакции и катализатор перемещаются горизонтально через реакционную зону при быстром разделении катализатора и паров, при этом значительно сокращается время контакта сырья и катализатора (до 0,1 с в отличие от установок каталитического крекинга с лифт-реактором 2...4 с), что обеспечивает сокращение нежелательных вторичных реакций. Таким образом, при обеспечении высокого выхода бензина (на 7,0 % мас.), по сравнению с установкой традиционного каталитического крекинга, снижается выход коксана 0,3 % мас. и выход сухого газа на 3,8 % мас.

Установки для переработки остаточного сырья, такие как RSC и R2R, обеспечивают выход бензина и кокса на уровне 59,7 и 4,5 % мас. и 60,9 и 7,5 % мас. соответственно. Особенностью установок каталитического крекинга R2R является использование двухстадийной регенерации, осуществляемой последовательно в двух аппаратах. На первой стадии окисляется около 50 % кокса и практически весь водород при частичном окислении CO в CO₂. Пониженная температура на первой стадии предохраняет катализатор от интенсивной дезактивации, несмотря на высокое содержание водяного пара в составе дымовых газов. Вторая стадия регенерации проводится уже при высокой температуре, но в то же время при минимальном содержании водяного пара в дымовых газах, что обеспечивает существенное снижение скорости необратимой дезактивации катализатора. В процессе RSC дымовые газы со второй стадии поступают на первую, что приводит к более эффективному использованию кислорода, подаваемого на регенерацию, в отличие от технологии R2R, в которой дымовые газы выводятся отдельно с каждой стадии.

В конструктивном оформлении технологии НОС для регулирования теплового баланса используется выносной холодильник катализатора при вертикальном расположении реактора над регенератором с наружным размещением лифт-реактора.

Другая направленность процесса обусловлена растущей потребностью в пропилене как нефтехимическом сырье, при расширении использования его для производства алкилатов, эфиров, полимеризатов, высококачественных бензинов. Это привело к созданию новых модификаций каталитического крекинга с повышенным выходом пропилена. К таким процессам относят: глубокий каталитический крекинг DCC (выход пропилена составляет 14...23 % мас.), каталитический процесс пиролиза CPP (выход пропилена составляет 18...24 % мас.), PetroFCC (выход пропилена составляет 20...25 % мас.), каталитический крекинг высокой жесткости HS-FCC (выход пропилена составляет 17...25 % мас.), MAXOFIN (выход пропилена составляет 15...25 % мас.), гибкий каталитический крекинг FDFCC, селективный крекинг компонентов SCC

(выход пропилена составляет 24 % мас.), Ind Max компании Indian Oil (выход пропилена составляет 17...25 % мас.) и др.

К особенностям данных процессов можно отнести: усиленную жесткость при организации высоких температур, рециркуляцию части закоксованного катализатора (PetroFCC), использование реактора в нисходящем потоке с обеспечением режима полного вытеснения без продольного перемешивания, использование второго лифт-реактора для крекинга бензиновой фракции (MAXOFIN и FDFCC), селективный ввод бензина и легкого газойля в лифт-реактор (SCC), рециркуляцию части продуктов крекинга ниже ввода свежего сырья (Ind Max) и др.

Таким образом, процесс каталитического крекинга имеет огромную перспективу в направлении модернизации конструктивных особенностей аппаратов, а также вовлечения альтернативных видов сырья, с учетом потребности в увеличении выхода бензиновой фракции, легких алкенов или компонента дизельного топлива.

До настоящего времени на ряде российских НПЗ внедрены новые и реконструированы действующие установки каталитического крекинга, что позволило перейти на выпуск моторных топлив «Евро-5», значительно повысить энергоэффективность и экологичность. Программа модернизации АО «Куйбышевский НПЗ» (НК «Роснефть») позволила увеличить выход светлых нефтепродуктов на 2,5 % путем введения комплекса каталитического крекинга мощностью 1,15 млн т в год по сырью. Пуск комплекса каталитического крекинга позволяет производить дополнительные объемы моторных топлив, соответствующих высшему экологическому стандарту «Евро-5».

Модернизация установки каталитического крекинга вакуумного газойля на Уфимском нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) позволила увеличить среднесуточную производительность установки на 4,7 % по объему переработки вакуумного газойля и на 11,8 % – по выпуску стабильного бензина.

В рамках стратегического проекта модернизации и реконструкции Шымкентского НПЗ (Республика Казахстан) в 2018 г. осуществлен прием сырья на новую установку каталитического крекинга RFCC мощностью 2 млн т в год, спроектированную и построенную по технологии UOP и предназначенную для переработки тяжелых нефтяных остатков с получением сжиженного природного газа, бензина, легкого газойля.

Сегодня на ряде российских НПЗ программой модернизации предусмотрено совершенствование каталитического крекинга, относящегося к ряду ключевых производственных объектов. Так, одним из направлений масштабной модернизации на Московском НПЗ до 2020 г. является реконструкция комплекса каталитического крекин-

га Г-43-107 с целью увеличения мощности по вакуумному газойлю на 20 % (до 2,4 млн т по сырью при увеличении выхода бензина) с углублением его предварительной сероочистки для увеличения отбора бензиновых фракций более чем на 250 тыс. т в год и ОЧ на 0,8 пункта.

Кроме того, к 2020 г. ООО «Газпром нефтехим Салават» планирует ввести в эксплуатацию комплекс каталитического крекинга компании Shell мощностью по вакуумному газойлю 1,095 млн т в год. В состав комплекса входит установка каталитического крекинга с псевдооживленным слоем катализатора, реактор селективной гидроочистки бензинов, парк сжиженных углеводородных газов.

Второй этап масштабной модернизации АО «Газпромнефть – ОНПЗ» (до 2020 г.), направленный на увеличение глубины переработки нефти до уровня лучших мировых показателей, предполагает строительство новых объектов, реновацию производственных мощностей с учетом современных экологических требований, повышение надежности и безопасности производственных процессов, включая технологию каталитического крекинга.

5.5. Блок-схема каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой сырья

Перспективным направлением развития технологии каталитического крекинга является строительство и эксплуатация комбинированных установок, например Г-43-107, в состав которых входят собственно установки каталитического крекинга, блок гидроочистки сырья крекинга, блок газофракционирования и стабилизации бензина (рис. 45, 46).

Гидроочищенное сырье I после предварительного подогрева в теплообменниках и печи II смешивается с рециркулятом и водяным паром VII и вводится в узел смешения с катализатором прямоточного лифт-реактора Р-1. Контактруя с регенерированным горячим цеолитсодержащим катализатором, сырье испаряется, подвергается катализу в лифт-зоне и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя реактора Р-1. Продукты реакции отделяются от катализаторной пыли в двухступенчатых циклонах и поступают в нижнюю часть ректификационной колонны К-1 на разделение. Закоксованный катализатор по наклонному катализаторопроводу поступает в зону кипящего слоя регенератора Р-2, где осуществляется выжиг кокса в режиме полного окисления оксида углерода в диоксид. Регенерированный катализатор по нижнему катализаторопроводу далее поступает в узел смешения лифт-реактора. Продукты процесса крекинга поступают на разделение в ректификационную колонну К-1. Отбор легкого и тяжелого газойля осуществляется через отпарные колонны К-2 и К-3. Нижняя часть колонн является от-

стойником (скруббером) катализаторного шлама, который возвращается в отпарную зону Р-1.

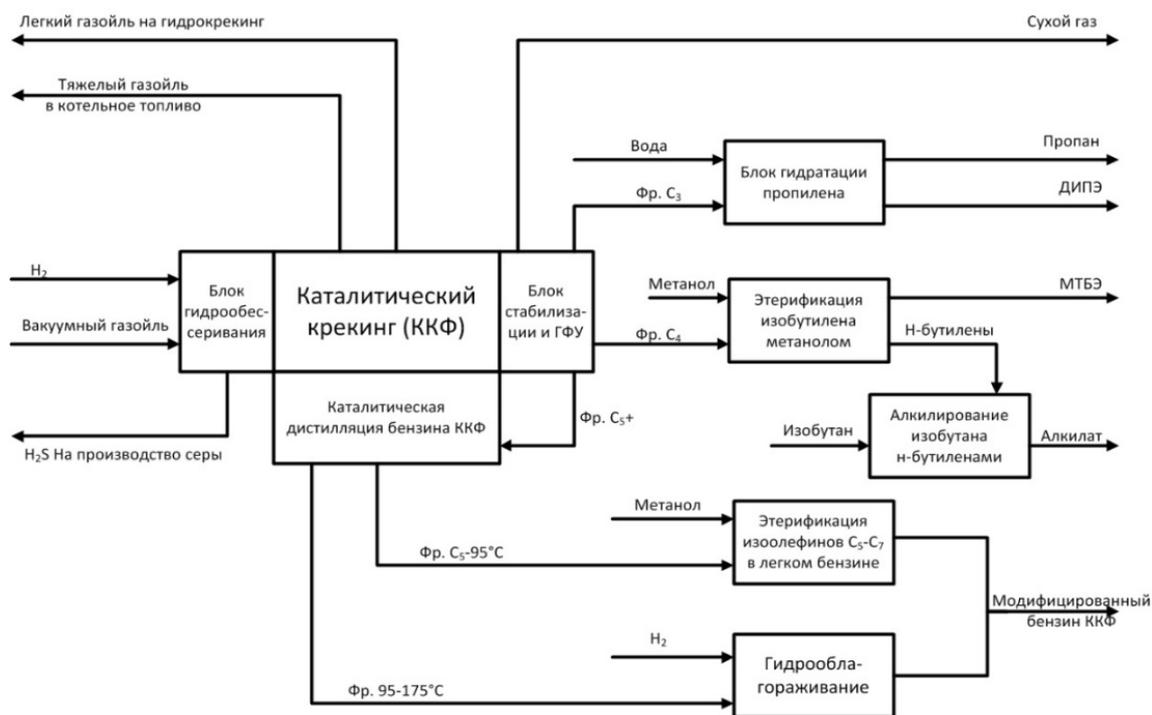


Рис. 45. Блок-схема каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой сырья

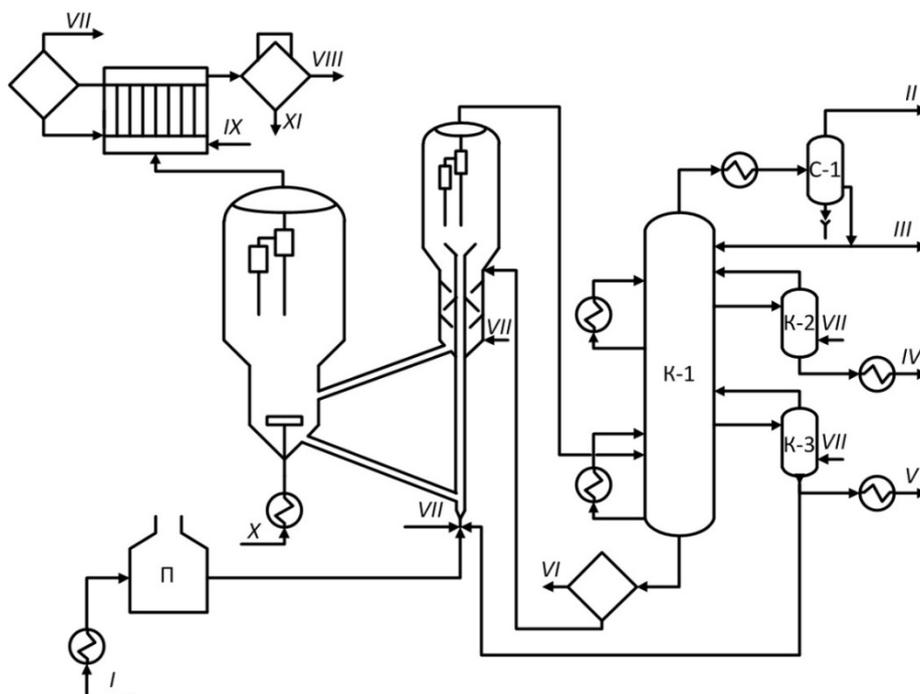


Рис. 46. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга Г-43-107

Часть тяжелого газойля подается в узел смешения лифт-реактора как рециркулят. С верха колонны выводится смесь паров бензина, воды и газов крекинга, которая после охлаждения и конденсации разделяется в газосепараторе С-1 на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. Водный конденсат после очистки от сернистых соединений выводится с установки. Режимы работы и материальный баланс лифт-реактора приведены в табл. 20 и 21.

Таблица 20

*Технологические параметры процесса
каталитического крекинга*

Показатель	Значение
Производительность по гидроочищенному сырью, т/ч	160
Температура, °С:	
подогрева сырья	340
в лифт-реакторе	540...650
в регенераторе	640...650
Давление, МПа	
в лифт-реакторе	0,21...0,22
в регенераторе	0,23...0,24
Скорость циркуляции катализатора, т/ч	900...1000

Таблица 21

Материальный баланс каталитического крекинга, %

Поток	Циркулирующий слой плотного шарикового катализатора	Псевдооживленный слой цеолитсодержащего катализатора
Поступило сырья – прямогонного вакуумного газойля	100,0	100,0
Получено:		
углеводородный газ (С ₁ –С ₄)	17,0	22,4
бензин (НК...195 °С)	28,0	48,2
легкий газойль (195...280 °С)	18,0	9,0
сырье для производства технического углерода (280...420 °С)	15,0	9,5
тяжелый газойль (выше 420 °С)	15,5	3,2
кокс выжигаемый	5,5	6,7
Потери	1,0	1,0

Состав продуктов каталитического крекинга

- Углеводородный газ: доля пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций в нем составляет 80...90 % мас. Фракции разделяются на газофракционных установках и используются в процессе алкилирования, полимеризации, для производства дивинила, изопрена, этилена, пропилена, метилэтилкетона и др.
- Бензиновая фракция (НК...195 °С) применяется как компонент авто- и авиационного бензина (октановое число по исследовательскому методу составляет 87...93).
- Дизельные фракции (195...280 °С) могут использоваться как компонент дизельного топлива с цетановым числом 40...45; $t_{\text{зас}} = -55$ °С.
- Фракция с пределами выкипания 280...420 °С используется как сырье для производства технического углерода.
- Тяжелый газойль (фракция с температурой кипения выше 420 °С) – как компонент котельного топлива.

5.6. Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков

Достоинство термических процессов переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО): меньшие капитальные вложения и эксплуатационные затраты.

Недостатки: ограниченная глубина превращения ТНО, низкие качества дистиллятных продуктов.

Достоинства каталитических процессов: значительно более высокие выходы и качество дистиллятных продуктов.

Недостатки: приспособлены к переработке благоприятного сырья; значительные капитальные и эксплуатационные затраты, связанные с большим расходом катализаторов

Гидровисбрекинг

Процесс осуществляется без катализатора с рециркуляцией водорода при тех же температуре и времени контакта, что и гидрокрекинг (пилотная установка «Лурги»).

Температура 380...420 °С, давление 12...15 МПа.

Степень превращения гудрона 60...66 %.

Гидропиролиз

Проводят как термический пиролиз при повышенных температурах (>500 °С) и давлении (>10 МПа) и времени контакта от нескольких секунд до 1 минуты, но в среде водорода.

Дина-крекинг

Модификация процесса гидропиролиза («Хайдрокарбон рисерч»).

Позволяет перерабатывать разнообразное остаточное сырье с высокой коксуемостью и большим содержанием металлов, серы, азота.

Проводят в трехсекционном реакторе с псевдоожиженным слоем и внутренней рециркуляцией инертного микросферического адсорбента. В верхней секции реактора температура 540 °С, давление 2,8 МПа, осуществляется гидропиролиз тяжелого сырья. В нижней секции реактора проводят газификацию кокса, осажденного на носителе, парокислородной смесью при температуре 1000 °С с образованием смеси $\text{CO} + \text{H}_2$.

6. ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Первичная прямая перегонка нефти даёт сравнительно мало бензина (выход от 4 до 25 %). Увеличение выхода бензина достигается применением вторичной переработки более тяжёлых нефтяных фракций, а также мазута с помощью деструктивных методов.

В промышленности термические процессы переработки различных фракций нефти, предназначенных для получения моторных топлив, смазочных масел, нефтяного кокса, а также сырья для химической и нефтехимической промышленности (ацетилен, олефины, диеновые и ароматические углеводороды и др.), представляют большой интерес. Причиной этого является несомненное преимущество термических процессов конверсии нефтяного сырья по сравнению с термокаталитическими из-за низких требований к качеству сырья (содержанию металлов, коксуемости).

В зависимости от температуры реакции термические процессы условно можно разделить на термический крекинг, проводимый при 400...600 °С, пиролиз – при 700...900 °С и высокотемпературный пиролиз – при 1000...1500 °С (получение сажи).

В современной нефтепереработке применяют следующие типы термических процессов:

1. Термический крекинг высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2...4 МПа) и температуре 500...540 °С с получением газа и жидких продуктов. В связи с внедрением и развитием более эффективных каталитических процессов (каталитический крекинг, риформинг, алкилирование) процесс термического крекинга остаточного сырья как бензинопроизводящий ныне утратил свое промышленное значение. Сейчас термический крекинг применяют преимущественно как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля. Применительно к тяжелым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получившая название висбрекинга, – процесс легкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлениях (1,5...3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива.

2. Коксование – длительный процесс термолиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температуре 470...540 °С. Основное целевое назначение коксования – производство нефтяных коксов различных марок в зави-

симости от качества перерабатываемого сырья. Побочные продукты коксования – малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

3. Пиролиз – высокотемпературный (750...800 °С) термолиз газообразного, легкого или среднедистиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и имеющий исключительно малую продолжительность. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефиносодержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жидкость широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов.

Продукты пиролиза: газ (до 50 %), смола (45...48 %), сажа, кокс (1...2 %).

Для пиролиза решающим фактором является температура:

- при 650 °С – наибольший выход ксилолов;
- при 650...670 °С – максимальный выход толуола (4...6 % по массе сырья);
- при 700...750 °С – максимальный выход бензола (до 8 %).

Общий выход ароматических углеводородов при пиролизе не превышает 15...20 % мас. Выход продуктов при пиролизе бензина различного состава (% мас.) составляет: метана – 12...16; этилена – 22...32; пропилена – 10...17; фракции C₄ – 5...12; аренов C₆–C₈ – 6...13; тяжелой смолы – 4...8.

4. Процесс получения технического углерода (сажи) – высокотемпературный (свыше 1200 °С) термолиз тяжелого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жесткий пиролиз, направленный не на получение олефиносодержащих газов, а на производство твердого высокодисперсного углерода – продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья на составляющие элементы.

5. Процесс получения нефтяных пеков (пекование) – новый внедряемый в отечественную нефтепереработку процесс термолиза (карбонизации) тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (360...420 °С) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта – пека – в процессе получают газы и керосино-газойлевые фракции.

6. Процесс получения нефтяных битумов – среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжелых нефтяных остатков (гудронов, асфальтитов деасфальтизации), проводимый при атмосферном давлении и температуре 250...300 °С.

Сырье термодеструктивных процессов

- Остатки прямой перегонки нефти (мазуты, полугудроны, гудроны).
- Остатки термического крекинга.
- Остатки пиролиза (смолы).
- Деасфальтизат, асфальтит.
- Высококипящие ароматизированные концентраты, газойли.
- Экстрагенты масляного производства.
- Тяжелые газойли каталитического крекинга, коксования, дистиллятные крекинг-остатки.

6.1. Теоретические основы термических процессов переработки нефтяного сырья

В термических, как и в каталитических процессах нефтепереработки одновременно протекают как эндотермические реакции дегидрирования, деалкилирования, деполимеризации, дегидроциклизации, так и экзотермические реакции гидрирования, алкилирования, полимеризации, конденсации и частично реакции изомеризации с малым тепловым эффектом.

Термодинамическая вероятность протекания химических реакций определяется знаком и величиной изменения свободной энергии Гиббса ΔG_T^0 , которая связана с константой равновесия выражением

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575T}. \quad (26)$$

Значение и знак при ΔG_T^0 служит критерием принципиальной осуществимости процесса.

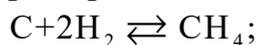
Существуют общие закономерности термодеструктивных процессов переработки углеводородного сырья, которые во многом определяются термической стойкостью индивидуальных соединений и отдельных фрагментов в сложных молекулярных образованиях. Термическая деструкция зависит от прочности химических связей между атомами в молекулах.

Термическая стабильность углеводородов различных видов определяется энергией Гиббса образования углеводородов из простых веществ и зависимостью этой энергии от температуры. В интервале температур 300...1200 °С, в котором осуществляется большинство промышленных процессов нефтепереработки, свободная энтальпия линейно зависит от температуры:

$$\Delta G_{T,обp}^{\circ} = A + BT. \quad (27)$$

Значение коэффициента B увеличивается с ростом теплового эффекта реакции (для эндотермических реакций $B > 0$, а для экзотермических $B < 0$). В реакциях с небольшим тепловым эффектом ΔG мало зависит от температуры. В реакциях со значительным тепловым эффектом эта зависимость выражена значительнее.

Коэффициенты A и B можно найти, если известна энергия Гиббса при двух температурах. Например, для метана:



$$\Delta G_{298\text{K,обр}}^\circ = -50867 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{700\text{K,обр}}^\circ = -12799 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298\text{K,обр}}^\circ = -50867 = A + B \cdot 298, \Delta G_{700\text{K,обр}}^\circ = -12799 = A + B \cdot 700.$$

Откуда: $A = -79019, B = 94,6$.

Таким образом, получаем уравнение зависимости энергии Гиббса образования метана от температуры:

$$\Delta G_{T,\text{обр}}^\circ = -79019 + 94,6T. \quad (28)$$

Аналогичные уравнения можно получить для любого углеводорода при наличии справочных данных и с их помощью построить прямые, выражающие зависимость энергии Гиббса от температуры (рис. 47).

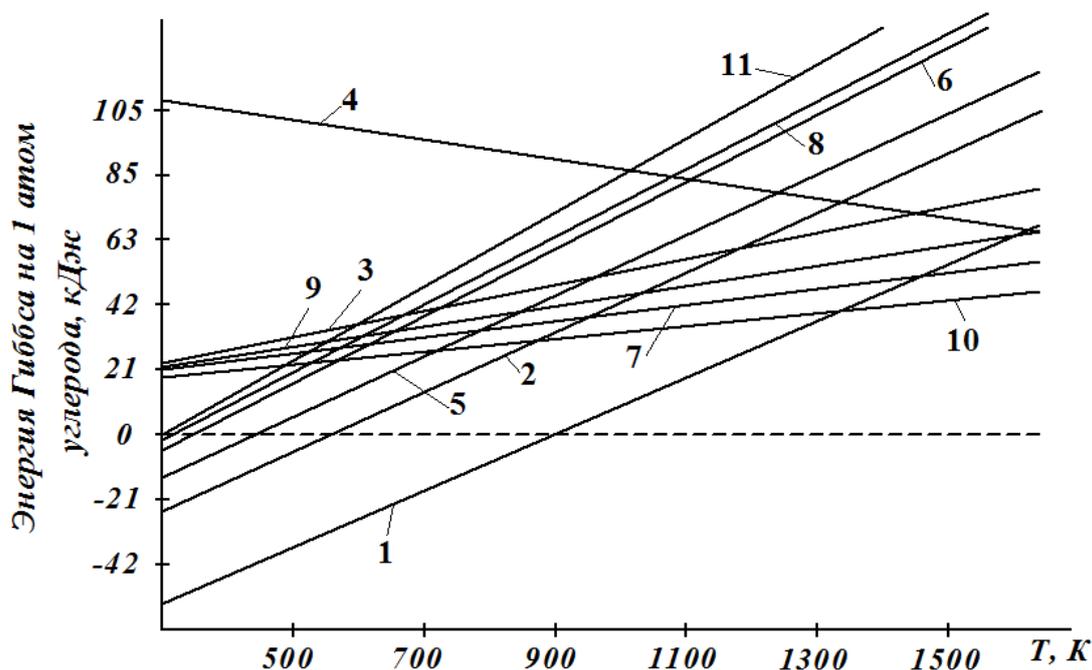


Рис. 47. Зависимость энергии Гиббса образования углеводородов от температуры:

1 — CH_4 ; 2, 5 — $\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$; 6, 8, 11 — $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$;
3 — C_2H_4 ; 7, 9, 10 — арены; 4 — C_2H_2

При относительно невысоких температурах (400...600 °С) молекулярные продукты образуются главным образом путём разрыва одной С–С-связи (крекинг); при повышенных температурах (более 650...700 °С) число разрываемых С–С-связей на каждую молекулу увеличивается и происходит разрыв по связям С–Н (пиролиз).

С повышением температуры энергия Гиббса образования углеводородов различных рядов изменяется по-разному. Быстрее повышается энергия Гиббса алканов и циклоалканов. Энергия Гиббса для аренов и алкенов увеличивается медленнее. В случае ацетиленов энергия Гиббса уменьшается с увеличением температуры. Различный характер изменения энергий Гиббса образования углеводородов с температурой обуславливает различное соотношение термодинамических устойчивостей углеводородов. До температуры 773 К алканы являются наиболее устойчивыми. Так, до 900 К этан более устойчив, чем бензол, после 900 К бензол более устойчив, чем этан. Зная уравнение зависимости энергии Гиббса от температуры, можно найти температуру, выше которой теоретически возможно разложение углеводородов. Например, для метана, если $\Delta G = 0$, то $T = 835$ К.

Таким образом, в одном гомологическом ряду стабильность падает с повышением молекулярной массы. Поэтому при высоких температурах алкены, алкадиены и арены значительно более устойчивы, чем алканы и циклоалканы. Отсюда можно сделать вывод, что для переработки алканов в алкены достаточно простого нагревания до высокой температуры. Однако алкены при любой температуре не устойчивы к вторичным реакциям (полимеризация). Кроме того, даже при относительно низкой температуре термодинамически возможен распад углеводородов на элементы. Поэтому общее термодинамическое равновесие системы со временем сдвигается в сторону глубоких превращений (с образованием H_2 , CH_4 , смолы, кокса). Значит, при высокотемпературных процессах (особенно при пиролизе) время становится одним из основных параметров. Если конечной целью процесса является получение максимального выхода алкена, то реакцию надо остановить в момент наибольшей концентрации алкенов и не дать ей приблизиться к конечному термодинамическому равновесию.

Согласно литературным данным существуют следующие направления разложения углеводородов:

1. В молекулах алканов энергия разрыва связи между крайним атомом углерода и водородом наибольшая в метане (431 кДж/моль), и она снижается по мере увеличения числа углеродных атомов до 4 и затем становится постоянной (на уровне 394 кДж/моль).

2. В нормальных алканах энергия разрыва связи между атомами водорода и находящегося внутри цепи углерода постоянно уменьшается в направлении к середине цепи (до 360 кДж/моль).

3. Энергия отрыва атома водорода от вторичного и особенно от третичного атома углерода несколько меньше, чем от первичного.

4. В молекулах алкенов энергия отрыва атома водорода от углеродного атома с двойной связью значительно больше, а от атома углерода, находящегося в сопряжении с двойной связью, – значительно ниже, чем энергия С–Н-связи в алканах.

5. В нафтеновых кольцах прочность связи С–Н такая же, как в связях вторичного атома углерода с водородом в молекулах алканов.

6. В молекулах бензола и алкилароматических углеводородов энергия связи между атомом углерода в кольце и водородом сопоставима с прочностью С–Н-связи в метане, а энергия отрыва водорода от углерода, сопряженного с ароматическим кольцом, значительно ниже, чем энергия С–Н-связи в алканах.

7. Энергия разрыва С–С-связи в молекулах всех классов углеводородов всегда ниже энергии С–Н-связи (примерно на 50 кДж/моль).

8. В молекулах алканов длина, строение цепи и местоположение разрываемой связи оказывают влияния на энергию разрыва С–С-связи качественно, аналогично влиянию их на прочность С–Н-связи.

9. Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем С–С-связи в комбинациях с первичным, вторичным ($C_{вт}$) и третичным вторичным ($C_{тр}$) атомами углерода. Энергия разрыва углерод-углеродной (D_{C-C}) связи уменьшается в следующей последовательности:

$$D_{C-C} > D_{C-C_{вт}} > D_{C-C_{тр}} > D_{C_{вт}-C_{вт}} > D_{C_{вт}-C_{тр}} > D_{C_{тр}-C_{тр}}$$

10. В алканах углерод-углеродные двойные связи значительно прочнее (не менее чем в 2 раза), чем С–С-связи в алканах.

11. Энергия разрыва углерод-углеродной связи в кольце цикlopentана (293 кДж/моль) и циклогексана (310 кДж/моль) несколько меньше С–С-связи в середине цепи нормального гексана (318 кДж/моль).

12. В алкилароматических углеводородах углерод-углеродная связь, сопряженная с ароматическим кольцом С–С_{ар}, менее прочна, чем С–С-связь в алканах.

13. Энергия разрыва атомов водорода в молекуле водорода несколько выше С–Н-связи в наиболее термостойком метане (435 кДж/моль).

14. По прочности связь С–S в меркаптанах и связь S–S в дисульфидах сопоставима со связью С–С в алканах.

Очевидно, что при термоллизе углеводородного сырья будут разрываться в первую очередь наиболее слабые связи и образовываться продукты преимущественно с меньшей свободной энергией образования.

Таким образом, термодинамический анализ позволяет прогнозировать компонентный состав и подсчитывать равновесные концентрации компонентов в продуктах реакций в зависимости от условий проведения процессов.

Кинетика и механизм. В настоящее время принят радикально-цепной механизм термической деструкции. Радикально-цепной процесс термического разложения, как любой цепной процесс, подчиняется общей теории и складывается из трёх стадий.

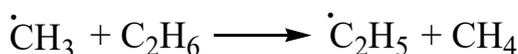
- Инициирование – распад углеводородов на радикалы. Происходит преимущественно по связи С–С (крекинг), при более высоких температурах – по связи С–Н (пиролиз). При температуре 400...500 °С разрыв углеводородной цепи идет посередине, по более слабым связям:



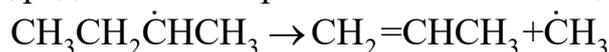
С повышением температуры может происходить разрыв и других связей.

- Продолжение цепи:

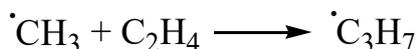
а) замещение:



б) распад радикалов с образованием ненасыщенных молекул:



в) присоединение радикалов по кратной связи:



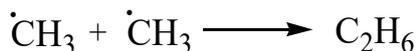
г) изомеризация свободных радикалов:



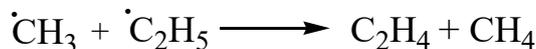
Легче образуются шестичленные циклы, труднее – пятичленные.

- Обрыв цепи:

а) реакции рекомбинации:



б) реакции диспропорционирования:



Основные типы реакций для углеводородов различных классов

Превращение алканов – реакция распада по связи С–С с образованием алкена и алкана:



Чем выше температура, тем место разрыва углеродной цепи больше смещается к концу цепи, повышая выход газообразных веществ. Крекинг под давлением даёт возможность получать больше жидких продуктов. В ряду алканов наиболее устойчив метан.

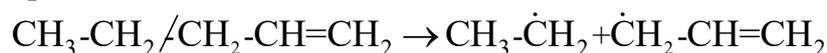
Превращение алкенов. В сырье алкенов нет, но они образуются при распаде углеводородов других классов.

Для них характерны реакции:

а) уплотнения $nC_nH_{2n} \rightarrow (C_nH_{2n})_n$ при низкой температуре и высоком давлении;

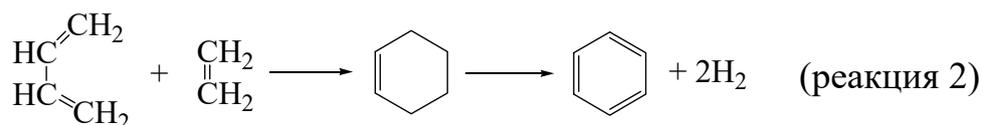
б) распада алкенов при высоких температурах по правилу связи: наименьшей энергией диссоциации обладает С–С, находящаяся в β-положении по отношению к двойной связи: $-C-\dot{C}-C=C-C-\dot{C}-C-$

Пример:



Радикал $C_2H_5-\dot{C}H-C_2H_5$ очень неустойчив и распадается на бутадиен и метильный радикал. Этот механизм хорошо объясняет получение из пентена бутадиена и метана: $C_5H_{10} \rightarrow C_4H_6 + CH_4$

в) дегидрирования алкенов с образованием диеновых углеводородов: $C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$, поэтому в продуктах пиролиза накапливаются алкадиены. Эти углеводороды в условиях процесса могут уплотняться (при температуре около 700 °С) путём полимеризации (реакция 1) и конденсации с алкенами (реакция 2) с образованием циклических углеводородов:

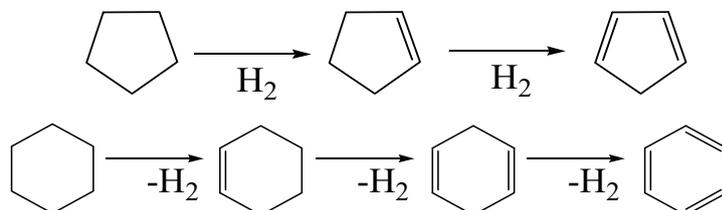


Эти реакции – основной путь образования ароматических углеводородов при пиролизе.

Превращение циклоалканов происходит по следующим направлениям:

а) деалкилирование (или разрыв боковых алкильных цепей) – реакция аналогична распаду алканов;

б) дегидрирование кольца с образованием циклоалкенов и аренов:



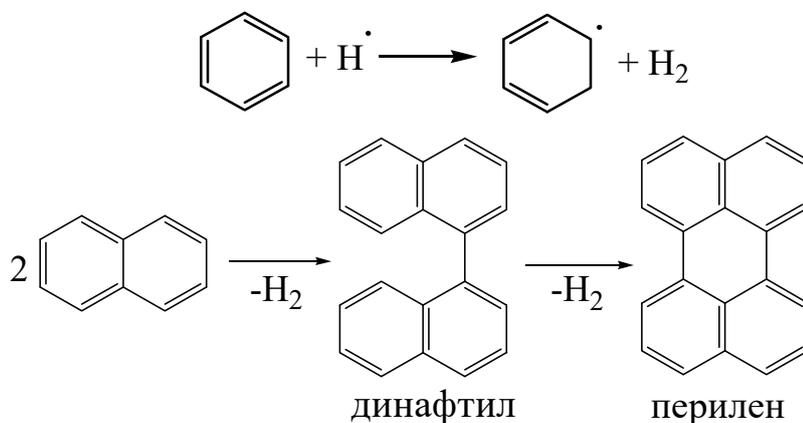
в) частичная или полная дегидроциклизация:



г) распад моноциклических циклоалканов:



Превращение аренов. Ароматические углеводороды наиболее устойчивы. Поэтому чем выше температура, тем больше их накапливается в жидких продуктах крекинга. Ароматические с длинными боковыми цепями могут деалкилироваться преимущественно в β -положение (между 1 и 2 атомом углерода от углеродного кольца). В результате получают монометилзамещенные ароматические углеводороды. Бензол, нафталин, антрацен и монометилзамещенные ароматические углеводороды практически не распадаются, они могут конденсироваться с выделением H_2 . В результате – накопление полициклических углеводородов:



При этом образуется ароматический радикал, который в дальнейшем рекомбинируется с образованием карбоидов (кокс) с минимальным содержанием H_2 . Следовательно, нефтяной кокс не является модификацией углерода, получающегося при распаде углеводородов на элементы, а имеет углеводородное строение.

Превращение серосодержащих соединений. Серосодержащие соединения либо разлагаются с выделением H_2S , меркаптанов и углеводородных осколков, либо накапливаются в высокомолекулярных продуктах.

Схему превращений индивидуальных углеводородов в ходе термических превращений составить практически невозможно, поэтому при изучении и моделировании процессов, описании кинетических закономерностей используют формализованные схемы (рис. 48, 49).

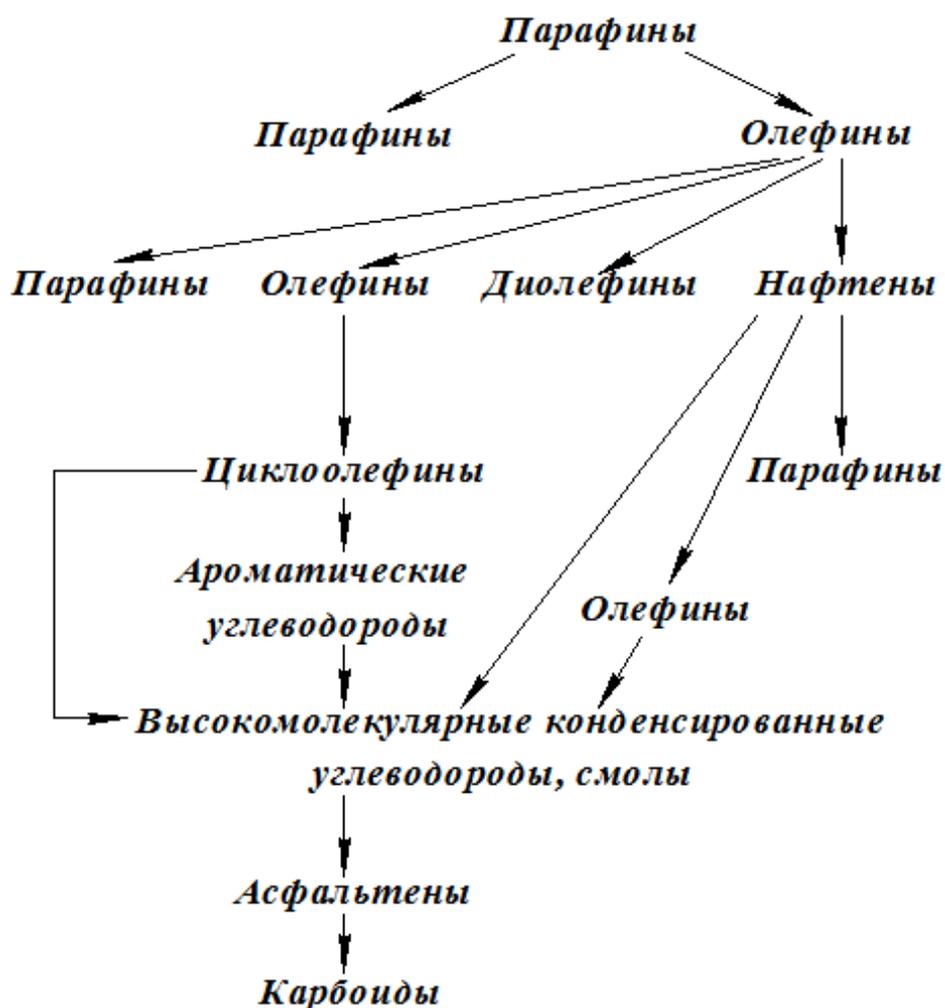


Рис. 48. Цепь реакций при термическом крекинге парафиновых углеводородов (по М.Д. Тиличеву и М.С. Немцову)

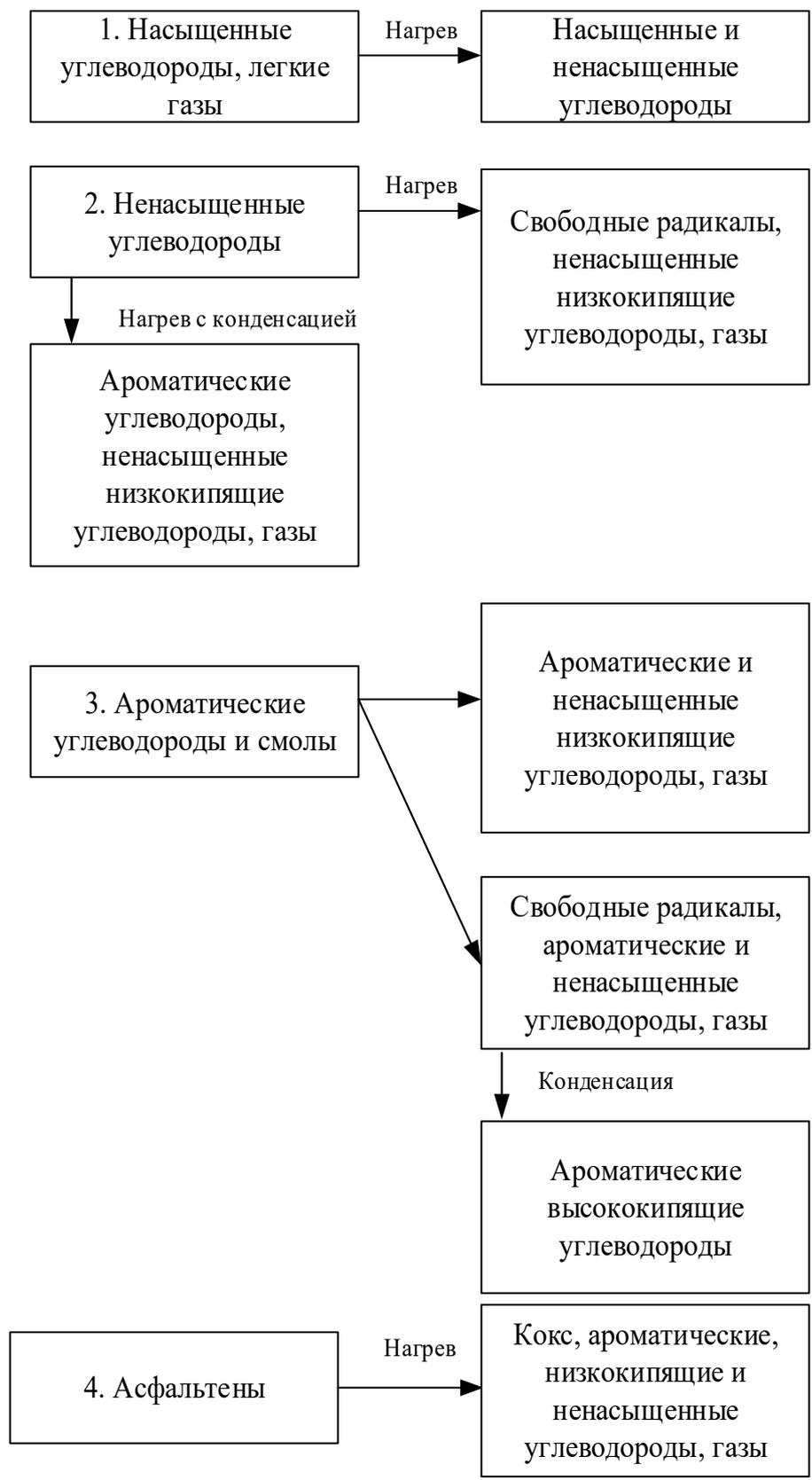


Рис. 49. Схемы превращений углеводородов при термолизе сырья

6.2. Кинетические закономерности термических процессов переработки нефтяного сырья

Реакции термического разложения обычно описываются уравнением 1-го порядка:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x), \quad (29)$$

где x – доля превращенного сырья; τ – время; a – количество исходного сырья.

С увеличением температуры нагрева скорость крекинга и пиролиза сырья увеличивается по экспоненциальной зависимости:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (30)$$

где A – фактор частоты (предэкспоненциальный множитель); E – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль · К).

Однако более точное математическое описание всего комплекса термических реакций невозможно, т. к. крекинг и пиролиз даже простейших углеводородов включают множество элементарных актов. Кроме того, на кинетику цепной реакции крекинга оказывают влияние продукты реакции. При увеличении глубины превращения играют роль вторичные процессы и кинетика усложняется. А.И. Данцес и А.В. Фрост показали уменьшение константы скорости по причине тормозящего влияния продуктов распада:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k \cdot (a - x)}{a - \beta \cdot (a - x)}, \quad (31)$$

где β – постоянная, характеризующая степень торможения.

Для пиролиза температура и время проведения процесса являются взаимозаменяемыми факторами. При повышении температуры уменьшают время контакта, и наоборот.

Что касается процессов жидкофазной термодеструкции нефтяных остатков, то для них известна коррелятивная зависимость между временем термодеструкции (τ) и условной глубиной разложения сырья (X), которая отражает термодинамическое состояние крекируемого потока через гипотетическую константу скорости разложения (K):

$$\tau = 1 / K \cdot \ln[1 / (1 - X)]. \quad (32)$$

Для групповых компонентов (i) сырья можно представить константы скорости крекинга для мономолекулярных реакций по уравнению

$$K_i = 1 / \tau \cdot \ln[(a_i / (a_i - x_i))], \quad (33)$$

где K_i – константа скорости крекинга группового i -го компонента, с^{-1} , выражается через уравнение Аррениуса; x_i – условная глубина разложения i -го компонента сырья, % об.; τ – время термодеструкции, с; a_i – количество исходного i -го компонента в сырье, % об., может быть выражено через групповые компоненты: a_1 – парафино-нафтеновые углеводороды в сырье, % об.; a_2 – полициклическая ароматика и смолы, % об.; a_3 – асфальтены, % об.; a_4 – карбены и карбоиды, % об.; x – групповые компоненты в продуктах с температурой кипения ниже температуры начала кипения сырья, % об.

При представлении нефтяного остаточного сырья в виде условных n групповых компонентов зависимость условной глубины разложения во времени принимает вид

$$X = \sum_{i=1}^{i=n} A_i (1 - e^{K_i \tau}), \quad (34)$$

где A_i – содержание i -го компонента в сырье, % об; K_i – константа скорости крекинга i -го компонента, ч^{-1} ; τ – время термодеструкции, ч.

При принятии энергии активации (E_i) группового компонента, постоянной для узкого диапазона изменения температуры (30...40 °С), появляется возможность выражения эквивалентного времени термодеструкции сырья τ_2 при температуре T_2 для достижения заданной условной глубины его разложения при переходе от температуры T_1 и времени τ_1 :

$$\tau_2 = \tau_1 \cdot e^{-E/R(1/T_2 - 1/T_1)}. \quad (35)$$

Соотношение констант скорости крекинга групповых компонентов при двух температурах может быть выражено следующим образом:

$$K_2 / K_1 = e^{-E/R(1/T_2 - 1/T_1)}. \quad (36)$$

При известных значениях константы скорости разложения гипотетического компонента при двух разных температурах, определяется энергия активации этой реакции. В основе расчетов в качестве базовой используется температура 425 °С. Отклонение температуры в реакционной зоне от базовой может быть выражено через константу скорости разложения:

$$\tau = \tau_{425} \cdot e^{-E/R(1/T_2 - 1/T_1)}. \quad (37)$$

Вышеприведенные зависимости можно использовать для определения эффективности крекинга тяжелого углеводородного сырья на разных временных отрезках при прохождении сырья в змеевике печи при разных температурах.

6.3. Термический крекинг дистиллятного сырья

Термический крекинг реализуется в двух направлениях:

а) в жидкой фазе при температуре 500...540 °С и давлении 2...7 МПа (больше образуется бензинов);

б) в паровой фазе при температуре 550...600 °С и давлении 0,2...0,5 МПа (больше образуется газообразных углеводородов).

Сырье: ароматизированные высококипящие дистилляты, тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза, экстракты селективной очистки масел.

Целевые продукты: термогазойль (200...480 °С), дистиллятный крекинг-остаток – сырье установок замедленного коксования, газ, бензиновая фракция. Технологическая схема процесса показана на рис. 50.

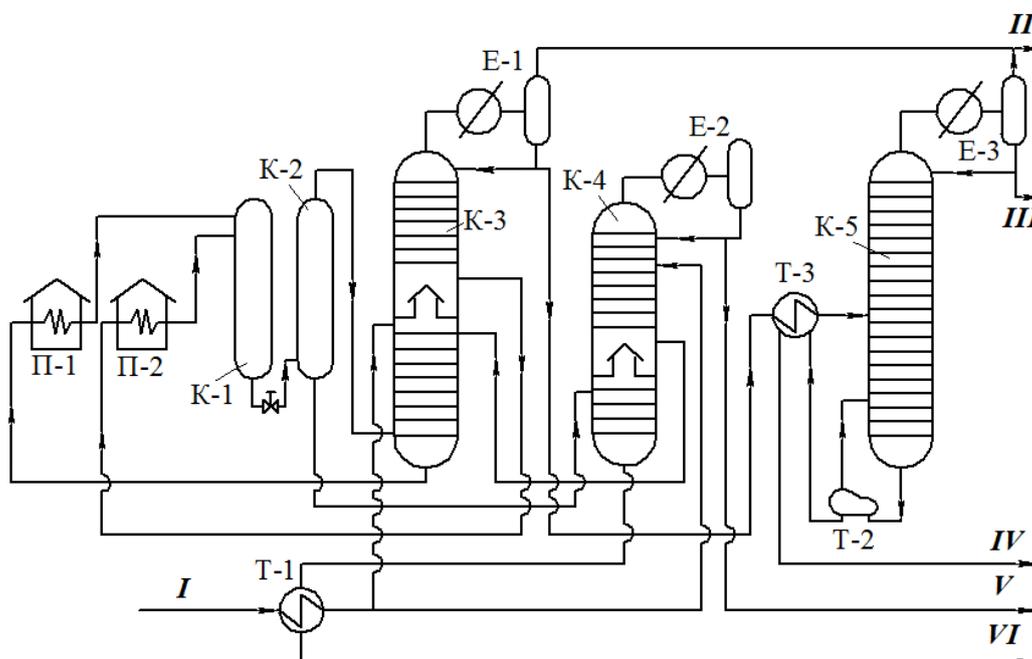


Рис. 50. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга.

Потоки: I – сырье; II – газ; III – головка стабилизации; IV – стабильный бензин; V – керосино-газойлевая фракция; VI – крекинг-остаток

При однократном крекинге не удается достичь требуемой глубины термолитиза из-за опасности закоксовывания змеевиков печи и выносных аппаратов, поэтому были разработаны двухпечные системы термокрекинга, в которых в одной печи проводят мягкий крекинг легкого сырья, а во второй – жесткий крекинг средних фракций. Сырье подогревается в теплообменнике Т-1 и делится на два потока: один подается в нижнюю часть ректификационной колонны К-4, а второй – в верхнюю часть испарения низкого давления К-3. Поток, поступивший в К-4, обогащается тяжелыми газойлевыми фрак-

циями и направляется в К-3. С низа К-3 остаток подается в печь тяжелого сырья, колонна К-3 разделена на две части тарелкой. Скопившаяся на тарелке жидкость поступает в печь П-2. Продукты из общих печей объединяются и направляют в реакционную камеру. В испарителе высокого давления К-2 происходит отделение крекингостатка, который переходит в испаритель К-4. Пары из верхней части К-2 поступают на разделение ректификационной колонны К-3. Верхом выходят пары бензина и газ. С низа тарелки сырье поступает в печь, легкое сырье с низа К-3 в печь тяжелого сырья. Бензин из К-3 поступает через теплообменник Т-3 через стабилизационную колонну К-5.

Технологическое оформление процесса висбрекинга

Наиболее распространенный прием углубления переработки нефти – вакуумная перегонка мазута и отдельная переработка вакуумного газойля (каталитическим и гидрокрекингом) и гудрона. Получающийся гудрон непосредственно не может быть использован как котельное топливо из-за высокой вязкости. Наиболее простой способ неглубокой переработки гудронов – висбрекинг с целью снижения их вязкости.

Висбрекинг – процесс легкого крекинга с ограниченной глубиной термического разложения, проводимый при пониженных давлениях (1,5...3 МПа) и температуре 470...480 °С, с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива, например с получением топочного мазута.

Топочный мазут – вид нефтяного топлива, получаемого из тяжёлых остатков переработки нефти.

Обычно сырьем является гудрон, тяжелые нефти, мазуты, асфальты процессов деасфальтизации.

В процессе висбрекинга высокомолекулярные углеводороды, имеющие высокие температуры кипения и вязкость, подвергаются крекингу (расщеплению), в результате чего образуются углеводороды с меньшей молекулярной массой и меньшей вязкостью.

Из одного и того же исходного углеводорода возможно образование набора легких углеводородов различной массы и количества атомов углерода.

В технологии *печного висбрекинга* (при высокой температуре – 480...500 °С и коротком времени пребывания – 1,5...2 мин) получается более стабильный крекинг-остаток с меньшим выходом газа и бензина, но с высоким выходом газойлевых фракций.

Висбрекинг с выносной реакционной камерой (с восходящим и нисходящим потоком по способу подачи сырья) проводят при 430...450 °С в течение 10...15 мин, процесс более экономичен в связи с более низкой тепловой нагрузкой на печь.

6.4. Преимущества и недостатки различных технологий висбрекинга

Одним из решающих преимуществ, определяющих интенсивное внедрение процесса висбрекинга с реакционной камерой, является уменьшение энергетических затрат.

Свойства котельного топлива, получаемого при висбрекинге в реакционной камере и трубчатом змеевике, практически одинаковы, но вследствие более высоких температур, применяемых при проведении процесса в реакционном змеевике, стабильность котельного топлива несколько выше при получении топлива при висбрекинге с использованием реакционной камеры.

Недостатком варианта с выносной реакционной камерой является сложность очистки печи и самой камеры от кокса. Такая очистка проводится реже, чем на установке со змеевиковым реактором, однако для нее требуется более сложное оборудование. Принципиальная технологическая схема – рис. 51.

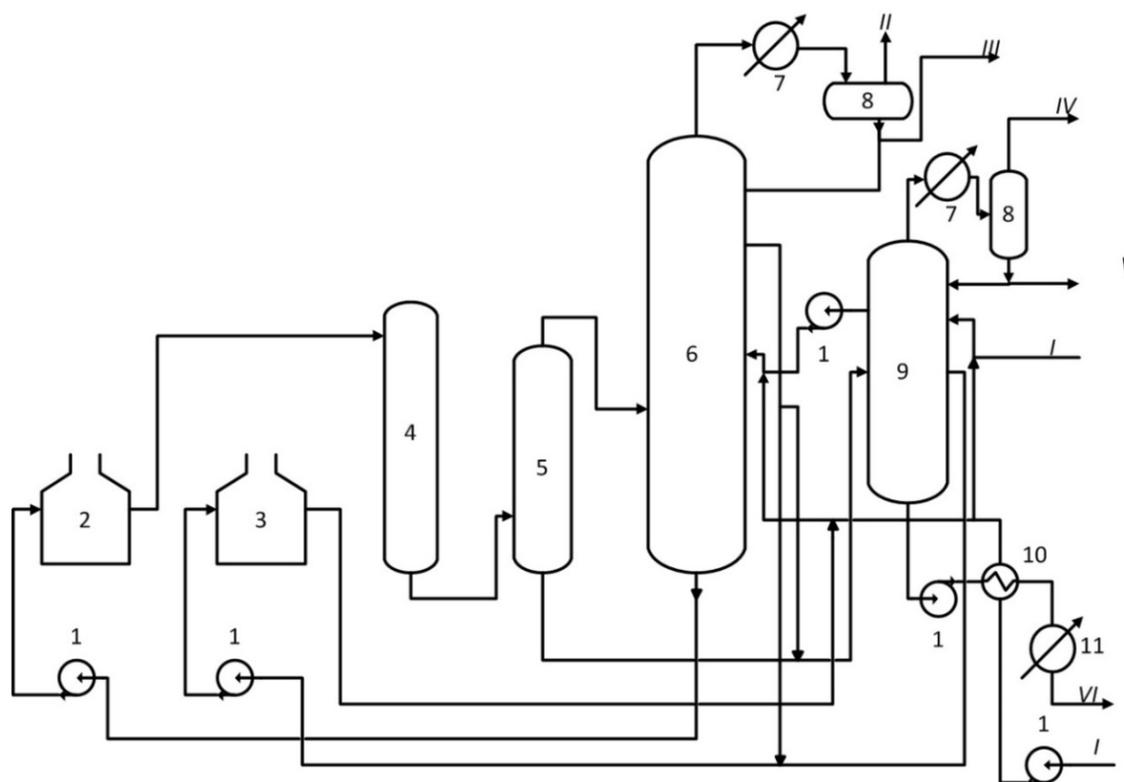


Рис. 51. Принципиальная технологическая схема висбрекинга.

Аппараты: 1 – насосы; 2 – печь крекинга тяжелого сырья; 3 – печь крекинга легкого сырья; 4 – реакционная камера; 5 – эвапоратор; 6 – ректификационная колонна; 7 – конденсаторы-холодильники; 8 – рефлюксные емкости; 9 – испаритель низкого давления; 10 – теплообменники; 11 – холодильники. Потoki: I – горячее сырье с АВТ; II – жирный газ; III – бензин; IV – газ на факел; V – дистиллят; VI – крекинг-остаток

Сырье *I*, подогретое в теплообменнике, направляется в аккумулятор испарителя низкого давления, откуда забирается и прокачивается двумя потоками через печь крекинга легкого сырья, где нагревается до 390...400°C и поступает в ректификационную колонну. Продукт с низа колонны направляется в печь крекинга тяжелого сырья. Флегма из аккумулятора ректификационной колонны направляется в крекинг-остаток, поступающий из эвапоратора в испаритель низкого давления. Далее крекинг-остаток с низа испарителя низкого давления откачивается на производство котельных топлив. По этой схеме печь крекинга легкого сырья загружается смесью полугудрона и рисайкла из испарителя и повышает температуру сырья, поступающего в печь крекинга тяжелого сырья.

Технологические параметры работы аппаратов установки висбрекинга нефтяного сырья:

Параметры работы печи 2:

- загрузка, м³/час, – 150...180;
- температура на входе, °С, – 475...480;
- давление на входе, МПа, – 4,0...4,2.

Параметры работы печи 3:

- загрузка, м³/час, – 120...130;
- температура на входе, °С, – 390...400;
- давление на входе, МПа, – 2,2...2,5;
- температура низа ректификационной колонны, °С, – 390...400;
- давление в рефлюксной емкости, МПа, – 0,9.

6.5. Коксование нефтяного сырья. Производство технического углерода

Назначение процесса коксования нефтяного сырья

Производство крупнокускового нефтяного кокса, который применяется в производстве анодной массы, обожженных анодов для алюминиевой промышленности, графитированных электродов, при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов, кремния и др.

Общие сведения о процессе коксования нефтяного сырья

Среди термических процессов в нашей стране и за рубежом получил распространение процесс замедленного коксования, который позволяет перерабатывать самые различные виды тяжелых нефтяных остатков с выработкой продуктов, находящих применение в различных отраслях.

Характеристика сырья процесса коксования

В общем случае сырьем являются мазуты, гудроны, остатки производства масел (асфальты, экстракты), остатки термokatалитических процессов, тяжелая смола пиролиза, крекинг-остатки, тяжелый газойль каталитического крекинга.

Так, например, коксованию подвергается гудрон, полученный на установках АВТ-6, 7, 8, АВТ-10 и С-001 КТ-1/1, тяжелый газойль секции С-200 КТ 1/1 (фракция с пределами выкипания 310...420 °С, фракция с температурой кипения выше 420 °С или их смесь).

Технологическое оформление процесса коксования

В настоящее время наиболее распространены следующие технологии коксования:

1. Замедленное коксование (установки УЗК).
2. Периодическое коксование в кубах (малая производительность).
3. Коксование в псевдооживленном слое порошкообразного кокса (в основном для получения газа и жидких дистиллятов).

Принципиальная технологическая схема замедленного коксования – рис. 52.

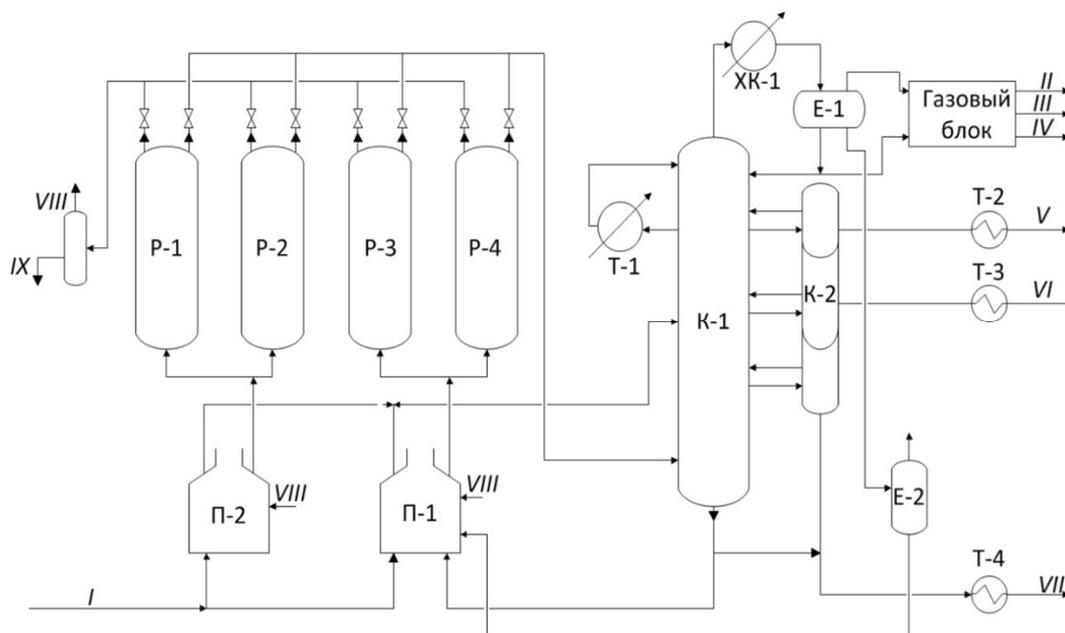


Рис. 52. Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования нефтяного сырья.

Потоки: I – сырье; II – сухой газ; III – головка стабилизации;

IV – стабильный бензин; V – керосино-газойлевая фракция;

VI – легкий газойль; VII – тяжелый газойль; VIII – водяной пар; IX – вода

Нагретое в печах П-1, П-2 сырье *I* поступает в нижнюю часть ректификационной колонны К-1 на верхнюю каскадную тарелку. Под нижней каскадной тарелку подаются пары продуктов коксования из коксовых камер.

Обогащенное рециркулятом и дополнительно нагретое сырье с низа К-1 поступает в реакционные змеевики печей, а затем в камеры на коксование. На установке имеются 4 камеры, работающие попарно: сырье из П-2 подается в коксовую камеру Р-1 или Р-2, а из П-1 – в Р-3 или Р-4.

В верхней части К-1 происходит разделение продуктов коксования на фракции. С верха К-1 уходят газ и пары бензина, в виде боковых погоньев отбирают газойлевые фракции. Углеводородные газы и бензин после разделения в газосепараторе Е-1 самостоятельными потоками направляются в газовый блок.

Боковые погонья К-1 поступают в секции отпарной колонны К-2, где из них удаляют легкие фракции, а затем выводят с установки. Материальный баланс установки замедленного коксования приведен в табл. 22.

Таблица 22

Материальный баланс установки замедленного коксования

Показатель	Сырье 1 (гудрон)	Сырье 2 (крекинг-остаток)
Поступило сырья, % мас.	100	100
Получено, % мас.:		
углеводородный газ	5,9	5,0
головка стабилизации	2,7	2,2
бензин, НК...180 °С	13,0	5,5
легкий газойль	28,5	25,8
тяжелый газойль	25,9	28,5
кокс	фр. выше 25 мм	10
	фр. ниже 25 мм	14
		22,2

Технологический цикл работы коксовых камер

Реакционные камеры работают по циклу: реакция – охлаждение кокса – выгрузка кокса – разогрев камеры. Кокс из камеры удаляют при помощи гидравлической резки подачей струи воды под высоким давлением. Удаленный из камеры кокс подают в дробилку, где измельчается на куски размером не более 150 мм.

Раздробленный кокс обезвоживается и подается на грохот, с помощью которого сортируется на фракции: 150...25, 25...6, 6...0 мм. Камен-

ры, из которых выгружен кокс, опрессовывают и подогревают острым водяным паром и горячими продуктами коксования из работающей камеры. Затем камера переключается на режим реакции.

Продолжительность операций, ч:

- подача сырья – 24;
- переключение и пропаривание камер водяным паром, охлаждение кокса – 9;
- бурение отверстий в коксе, удаление кокса гидрорезаком – 6;
- испытание и разогрев камеры – 9.

6.6. Продукты коксования и направления их использования

Кроме кокса, на УЗК получают:

- *газы* (используются в качестве технологического топлива или получения пропан-бутановой фракции на ГФУ);
- *бензиновую фракцию* (5...16 %, невысокое октановое число, низкая химическая стабильности, высокое содержание серы);
- *коксовые (газойлевые) дистилляты* (используются в качестве компонентов дизельного топлива, сырья каталитического и гидрокрекинга и т. д.).

Основные показатели качества нефтяных коксов

- содержание серы;
- содержание золы;
- содержание летучих веществ;
- гранулометрический состав;
- пористость;
- истинная плотность;
- механическая прочность;
- микроструктура.

Классификация нефтяных коксов

По содержанию серы:

- малосернистые (до 1 %);
- среднесернистые (до 1,5 %);
- сернистые (до 4 %);
- высокосернистые (выше 4 %).

По гранулометрическому составу:

- кусковой (свыше 25 мм);
- «орешек» (8...25 мм);
- мелочь (менее 8 мм).

По содержанию золы:

- малозольные (до 0,5 %);
- средnezольные (0,5...0,8 %);
- высокозольные (более 0,8 %).

По структуре: волокнистая (игольчатая, полосчатая); точечная (сфероидальная).

6.7. Производство технического углерода (сажи)

В качестве сырья для производства сажи используются:

- нефтяной термогазойль;
- антраценовое масло;
- хризеновая фракция;
- пековый дистиллят;
- газовое сырье (некоторые марки);
- жидкое сажевое сырье – углеводородные фракции, выкипающие при температуре выше 200 °С и содержащие значительное количество ароматических углеводородов (60...90 % мас.).

Показатели качества саж

- Дисперсность (*дисперсными* принято называть материалы, состоящие из весьма малых частиц коллоидных (10...1000 А) или близких к ним размеров).
 - Адсорбционная способность.
 - Содержание летучих углеводородов.
 - Содержание серы.

Маркировка саж

- Первая буква обозначает способ производства сажи, например: П – печная; Т – термическая; Д – диффузионная.
- Вторая буква – сырье: М – жидкое (масло); Г – газовое.
- Цифры – величина удельной поверхности.

Классификация саж

По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин сажи классифицируют:

- на активные ($S > 65 \text{ м}^2/\text{г}$);
- полуактивные ($S = 30...50 \text{ м}^2/\text{г}$);
- малоактивные ($S < 25 \text{ м}^2/\text{г}$).

Технологическая схема производства сажи

Технологическая схема процесса представлена на рис. 53.

Основной аппарат – циклонный реактор 3, в котором осуществляется:

- 1) сгорание топлива и создание требуемой температуры;
- 2) разложение сырья с образованием сажи;
- 3) охлаждение сажегазовой смеси с предотвращением побочных процессов.

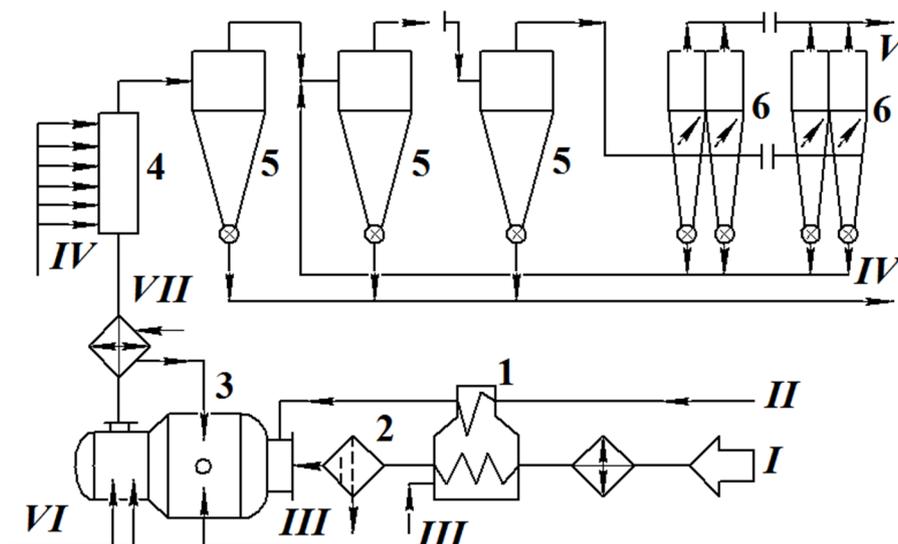


Рис. 53. Принципиальная технологическая схема производства активной печной сажи.

Аппараты: 1 – печь беспламенного горения; 2 – фильтр тонкой очистки сырья; 3 – циклонный реактор; 4 – холодильник-ороситель; 5 – циклоны; 6 – рукавные фильтры для улавливания сажи. Поток: I – сырье; II – воздух высокого давления; III – топливо; IV – сажа; V – отходящие газы; VI – химочищенная вода; VII – воздух низкого давления

Подогретое в теплообменнике сырье проходит в змеевик беспламенного подогрева 1, нагревается до температуры 270...320 °С. Далее поток проходит через фильтр тонкой очистки сырья и направляется к сырьевым форсункам циклонного реактора 3. Производительность одного реактора – порядка 500 кг/ч. В реактор подается сырье под давлением 0,8 МПа, а также сжатый воздух (для распыления сырья), который перед этим также подогревается. В реактор для поддержания нужной температуры подается топливо и воздух низкого давления. Процесс в реакторе (термолиз) осуществляется при 1250...1550 °С в зависимости от марки сажи, и длится доли секунды. Для завершения процесса в определенную точку впрыскивается химически очищенная вода. Саже-газовая смесь охлаждается до температуры 700 °С, далее из реактора поступает в воздухоподогреватель, а далее в холодильник-ороситель, а затем в систему для улавливания сажи, представляющий собой фильтры.

6.7. Процессы получения нефтяных пеков. Пиролиз нефтяного сырья

Пек – битуминозный материал черного или бурого цвета с блестящим изломом, обычно твердое вещество (при н.у.), при нагревании выше температуры размягчения переходит в вязко-текучее состояние. На рис. 54 отражена технологическая схема производства пеков.

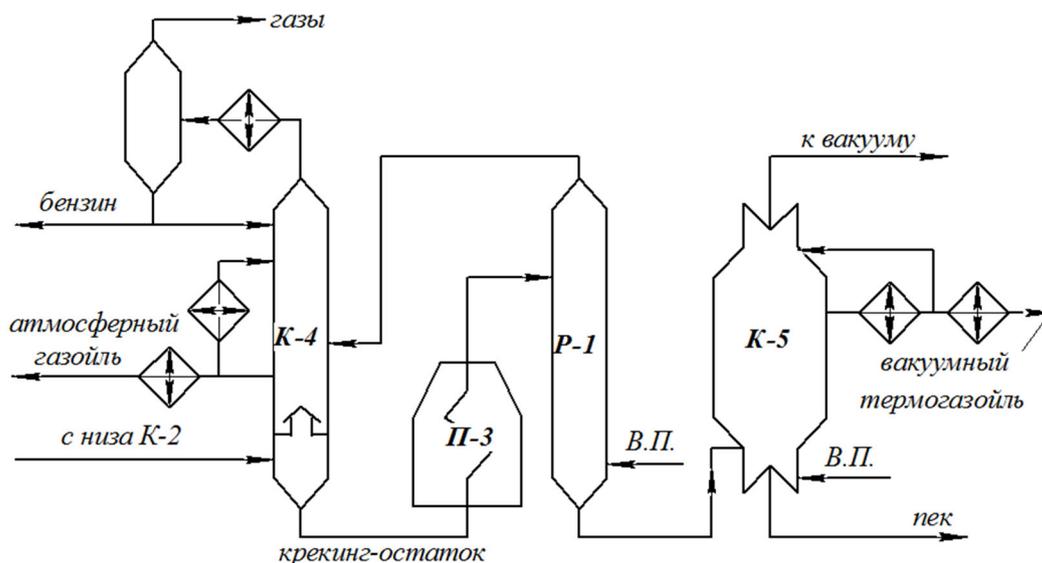


Рис. 54. Принципиальная схема узла пекования совмещенной установки термического крекинга гудрона и пекования крекинг-остатка

Классификация пеков

- I – пеки-связующие, применяются при изготовлении анодов, электродов, конструкционных материалов;
- II – пропитывающие;
- III – брикетные пеки-связующие для частичного брикетирования углей перед коксованием, получения коксобрикетов для цветной металлургии;
- IV – волокнообразующие;
- V – специальные пеки;
- VI – сырье коксования.

Материальный баланс процесса пекования приведен в табл. 23.

Таблица 23

Выход продуктов при пековании из гудрона, % мас.

Газы	8,5
Бензин	15,0
Суммарный газойль	40,0
Пек	36,5

Пиролиз – это крекинг, но при более высокой температуре (700...800 °С) и атмосферном давлении.

Назначение процесса. До недавнего времени получение ароматических углеводородов (бензол, толуол и др.), поэтому процесс назывался *высокотемпературной ароматизацией*. В настоящее время производство низших олефинов, преимущественно этилена, являющихся ценным сырьем (мономером) для синтеза важнейших нефтехимических продуктов.

Сырье. Углеводородные газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, риформаты каталитического риформинга, реже керосиногазойлевые фракции.

Направления использования жидких продуктов пиролиза

- Получение бензола и других ароматических углеводородов.
- Получение нефтеполимерных смол.
- Получение котельных топлив.
- Получения сырья для производства технического углерода.
- Получение пеков.
- Получение высококачественных коксов.

Механизм

В настоящее время принят радикально-цепной механизм термической деструкции: инициирование, продолжение и обрыв цепи.

Основные стадии:

а) инициирование – распад углеводородов на радикалы – происходит преимущественно по связи С–С (крекинг), при более высоких температурах – по связи С–Н (пиролиз). При температуре 400...500 °С разрыв углеводородной цепи идет посередине, по более слабым связям:



б) продолжение цепи:

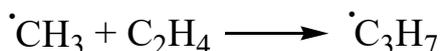
замещение:



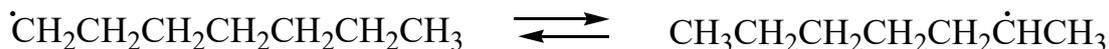
распад радикалов с образованием ненасыщенных молекул:



в) присоединение радикалов по кратной связи:

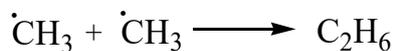


г) изомеризация свободных радикалов:

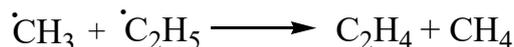


д) обрыв цепи:

реакции рекомбинации:



реакции диспропорционирования:



6.8. Промышленное оформление процесса пиролиза нефтяного сырья

Основной аппарат процесса пиролиза – печь пиролиза (рис. 55). Печи характеризуются вертикальным расположением труб (змеевиков), располагающихся в виде однорядного экрана с двусторонним облучением (обогревом) панельными горелками без пламени горения. Проход по трубам змеевика организован в виде нескольких параллельных потоков (секций). Мощность печей пиролиза (рис. 55) составляет до 50 тыс. т в год. Схема установки пиролиза бензина приведена на рис. 56.

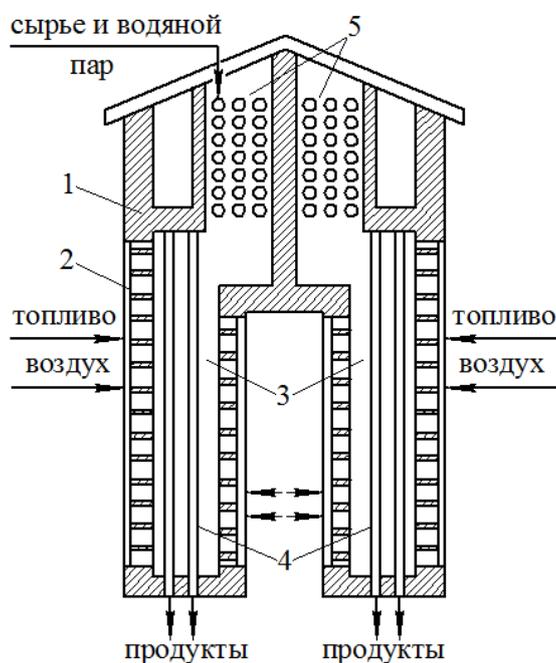


Рис. 55. Промышленное оформление печи пиролиза:
1 – корпус; 2 – панельные горелки; 3 – радиантные камеры;
4 – вертикальные трубы; 5 – конвекционная камера

Бензин после нагрева в теплообменниках подается в девять параллельно работающих печей, а этан-пропановая фракция подается в десятую печь. На выходе из камеры конвекции в сырье вводится водяной пар в количестве 50 % мас. по бензину и 30 % мас. по этану-пропану. Температура на выходе из змеевиков печи 810...840 °С, продолжительность реакций 0,3...0,6 с. Продукты пиролиза охлаждаются до 400 °С и направляются на низ промывочной колонны К-1, где контактируют с охлажденным *квенчингом* (фракция с пределами выкипания 180...220 °С), охлаждаются и отмываются от твердых частиц углерода. Тяжелая фракция с низа К-1 поступает в ректификационную колонну К-2.

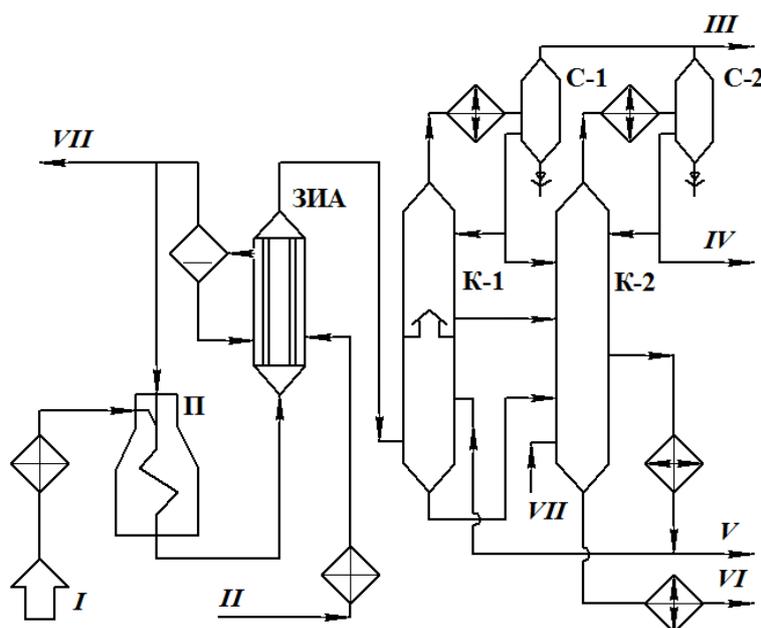


Рис. 56. Принципиальная схема установки пиролиза бензина.
Потоки: I – сырье; II – конденсат; III – газы пиролиза; IV – бензиновая фракция (НК...150 °С); V – легкая смола; VI – тяжелая смола; VII – водяной пар

6.9. Производство нефтяных битумов

Нефтяные битумы – жидкие, полутвердые или твердые нефтепродукты, состоящие из асфальтенов, смол и масел. Производство битумов относится к процессам, углубляющим переработку нефтяного сырья.

Характеристика сырья, пригодного для производства нефтяных битумов

Битумы вырабатываются в основном из тяжелых нефтяных остатков: гудронов, мазутов, тяжелых нефтей, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков и др. Нефти, из остатков которых вырабатываются битумы, должны быть хорошо обессолены. Наличие сернистых соединений в сырье не ухудшает свойств битумов.

Классификация нефтяных битумов

- дорожные;
- кровельные;
- изоляционные;
- строительные;
- специальные.

Показатели качества нефтяных битумов

- твердость;
- температура размягчения;
- растяжимость;
- температура хрупкости;
- условная вязкость;
- сцепление с мрамором или песком;
- адгезия по отношению к металлам.

Области назначения нефтяных битумов

- дорожное строительство;
- изготовление кровельных материалов;
- строительство зданий, сооружений;
- изоляция и гидроизоляция трубопроводов;
- резиновая промышленность и т. д.

Способы производства нефтяных битумов

1. Концентрирование твердых нефтяных остатков путем их перегонки под вакуумом (остаточные битумы).
2. Окисление кислородом воздуха различных тяжелых нефтяных остатков (ТНО) (окисленные битумы).
3. Компаундирование остаточных и окисленных битумов и различных ТНО (компаундированные битумы).

Основным аппаратом установок непрерывного действия для производства битумов является либо трубчатый реактор, либо окислительная колонна. Окислительные колонны предпочтительны для производства дорожных битумов, трубчатые реакторы – для производства строительных битумов. В данном случае представлена технологическая схема битумной установки с реакторами обоих типов (рис. 57).

Если исходное сырье поступает из резервуаров, то его нагревают в теплообменниках и трубчатой печи 1. Если сырье поступает в горячем виде непосредственно с АВТ, тогда его вводят в реакторы, минуя теплообменники и печь. В реактор колонного типа 6 вводят непрерывно сырье с температурой 140...200 °С, сжатый воздух и битум-рециркулят.

Окисление сырья в колонне осуществляется в барботажном режиме при температуре 240...270 °С. Поток сырья, направляемый в реакторы змеевикового типа, сначала поступает с температурой 260...270 °С в смеситель 2, где смешивается с сжатым воздухом и битумом-рециркулятом, затем в змеевиковый реактор 3.

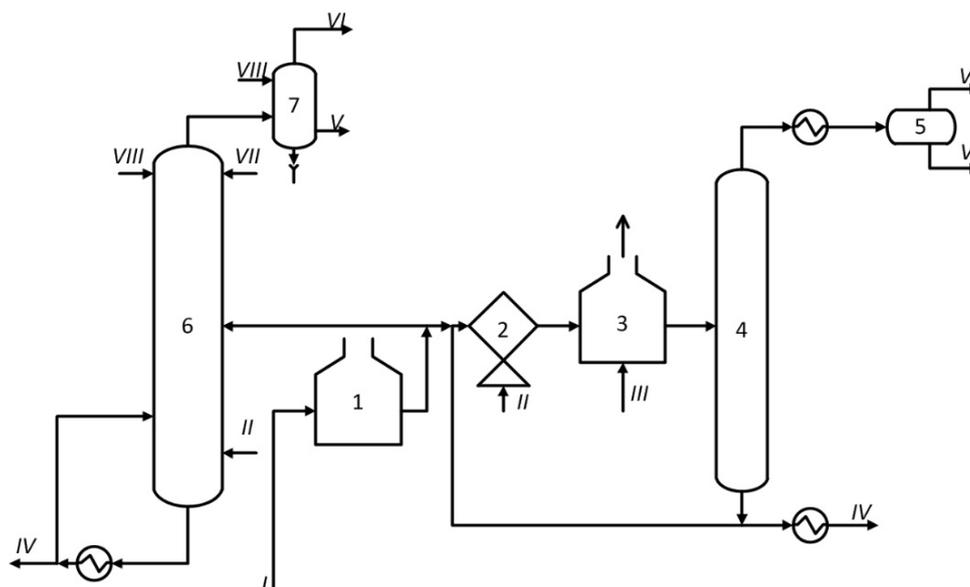


Рис. 57. Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа.
 Аппараты: 1 – печь; 2 – смеситель; 3 – змеевиковый реактор; 4 – испаритель; 5 – сепаратор; 6 – окислительная колонна; 7 – сепаратор смешения.
 Поток: I – сырье; II – сжатый компрессором воздух; III – воздух на охлаждение змеевикового реактора; IV – битум; V – черный соляр; VI – газы в печь; VII – водяной пар; VIII – вода

Процесс окисления сырья кислородом воздуха начинается в смесителе 2 в пенном режиме и продолжается в змеевике реактора 3. Для съема тепла реакции окисления в межтрубное пространство реактора 3 вентилятором подается воздух. Смесь продуктов из реактора 3 поступает в испаритель 4, в котором газы отделяются от жидкости. Отработанный воздух, газообразные продукты окисления, пары нефтепродуктов и воды направляются через конденсаторы-холодильники в сепаратор 5. С верха сепаратора несконденсировавшиеся газы и пары направляются в печи дожига. Конденсат («черный соляр») используется как компонент котельного топлива. Целевой продукт установки – битум, после охлаждения направляется в приемники – битумораздатчики.

7. НЕФТЯНЫЕ МАСЛА

В настоящее время в товарном ассортименте существует более 400 марок масел (*классификация*):

- смазочные: понижают коэффициент трения, снижают интенсивность изнашивания, защищают металл от коррозии, охлаждают трущиеся детали;

- несмазочные: рабочие жидкости в гидравлическом оборудовании.

По источнику сырья различают масла:

- дистиллятные (вакуумная перегонка мазута: легкой масляной фракции (350...420 °С) и тяжелой масляной фракции (420...500 °С);

- остаточные (деасфальтизация гудрона);

- компаундированные;

- загущенные (введение загущающих присадок).

Три этапа производства масел:

1. Вакуумная перегонка мазута, в результате которой образуются фракции с пределами выкипания 350...420 °С и 420...500 °С.

2. Выработка базовых масел – компонентов.

3. Компаундирование (смешение) базовых масляных компонентов с введением присадок.

Содержание масляных фракций:

1-я группа: больше 25 % на нефть, 45 % на мазут;

2-я группа: от 25 до 15 % на нефть, 45 % на мазут;

3-я группа: от 25 до 15 % на нефть, 45...30 % на мазут;

4-я группа: менее 15 % на нефть, менее 30 % на мазут.

Классификация масел по индексу вязкости:

1-я подгруппа: ИВ более 95;

2-я подгруппа: ИВ от 90 до 95;

3-я подгруппа: от 85 до 90;

4-я подгруппа: ИВ менее 85.

Не из любой нефти можно сделать масло. Пригодными являются нефти для производства масел: 1-я, 2-я группы и 1-я, 2-я подгрупп.

Назначение нефтяных масел: моторные (смазка двигателя); трансмиссионные (смазка агрегатов); осевые; промышленные; энергетические (турбинные, компрессорные, электроизоляционные, цилиндрические и т. д.).

Присадки к маслам: добавляются к маслу в количестве от тысячных долей до 10...15 % для улучшения одного или нескольких показателей качества масла и снижения расхода.

Схема получения нефтяных масел. Широкую масляную фракцию (ШМФ) и гудрон получают в вакуумной колонне установки АВТ. В дальнейшем, как правило, после серии очисток ШМФ делят на две-три

фракции – переработка узких масляных фракций позволяет получать базовое масло более высокого качества, нежели переработка ШМФ. На втором этапе осуществляется выработка базовых компонентов масел путем удаления из гудрона твердых асфальтенов (пропаном), нежелательных компонентов селективной очисткой фенолом или фурфуролом (удаляются смолисто-асфальтеновые вещества). На заключительной стадии проводят компаундирование и фракционирование масел. Очищенный деасфальтизат является базовым остаточным маслом.

7.1. Селективная очистка масляных фракций и деасфальтизатов

Процесс основан на экстрактивном разделении нефтяных фракций с помощью полярных растворителей, которые способны преимущественно растворять полициклические и смолистые арены.

Свойство растворителя – это способность растворителя четко разделять на компоненты сырье, а именно на рафинат (в нем получают нафтено-ароматические и высокоиндексные ароматические УВ) и экстракт, который переходит в низкоиндексные полициклические арены и смолистые соединения.

Растворяющая способность характеризует количество растворителя, необходимое для растворения требуемого количества компонентов сырья.

В России в качестве растворителя чаще всего используют фенол, а за рубежом – фурфурол. Также возможно использование НМП (N-метилфурфурол).

У фенола очень высокая растворяющая способность, у фурфурола она не настолько высока, но высока селективность, поэтому фурфурол требует использования хорошо подготовленного сырья. Также необходимо добавлять антирастворители (вода, фенольная вода, $C_{\text{фен}} = 10 \dots 20 \%$ в воде).

Сырье процесса селективной очистки:

- масляные дистилляты вакуумной перегонки мазутов;
- деасфальтизаты гудронов.

Целевой продукт: рафинаты – направляются на депарафинизацию с целью улучшения низкотемпературных свойств масел.

Побочные продукты: экстракты – используются как сырье для производства битумов, технического углерода, нефтяных коксов и т. д.

Растворители: фенол, фурфурол, N-метилфурфурол.

Показатели эффективности процесса: температура, кратность растворителя, подача антирастворителя.

С повышением температуры снижается выход рафината (целевого продукта), но при этом растет индекс вязкости масла. С увеличением кратности растворителя выход рафината также падает, индекс вязкости

масла растет. Температура процесса определяется температурой полного смешения сырья с растворителем (критическая температура растворения КТР). Температура процесса экстракции должна быть на 5...15 °С ниже, чем КТР.

7.2. Депарафинизация масляных фракций

Это процесс кристаллизации n -алканов C_{20+} при низких температурах, после чего они отфильтровываются с получением гачей и петролатума.

Процесс проводят в среде растворителя (для понижения вязкости); в качестве растворителя используют МЭК (метилэтилкетон) в смеси с толуолом.

Таким образом, процесс по существу является экстрактивной кристаллизацией, которая основана на разной растворимости углеводородов в некоторых растворителях при низких температурах. Для создания холода применяют этан (хладагент).

ТЭД (температурный эффект депарафинизации) – это разность между температурами застывания депарафинизированного масла и конечной температурой (охлаждения) сырья с растворителем.

В процессе депарафинизации получают масла с $t_{заст} =$ минус 15 ... минус 10 °С. Глубокая ДП позволяет получать масла с $t_{заст} =$ минус 30 °С и ниже.

Депарафинизация включает в себя 2 ступени:

1-я ступень: сырье подогревается в теплообменнике, охлаждается сначала в холодильнике, затем в регенеративном кристаллизаторе и в конце в аммиачном кристаллизаторе. Далее сырье смешивается с охлажденным растворителем и поступает в барабанный вакуумный фильтр.

Масло под вакуумом прокачивается через плотную ткань, далее через специальные каналы поступает в емкость, а твердый остаток удаляется с ткани скребком (срезается), смешивается с растворителем и поступает в другую емкость.

Смесь твердого остатка 1-й ступени направляется во второй вакуум-фильтр, где разделяется на фильтрат и более чистый осадок. Фильтрат собирается в специальной емкости, а осадок – отдельно от него.

2-я ступень: фильтрат второй ступени, богатый парафинами, возвращается на смешение с сырьем для повторной депарафинизации. Фильтрат первой ступени идет в ректификационные колонны. От осадка второй ступени отделяется концентрат твердых парафинов – гач, который на 60...80 % состоит из n -алканов. При депарафинизации остаточного рафината вместо гача получают петролатум. Петролатум состоит на 50...65 % из n -алканов и изоалканов (от C_{35} – C_{75}).

8. КЛАССИФИКАЦИИ ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ИХ СВОЙСТВА

Нефтеперерабатывающая промышленность производит широкий ассортимент газообразных, жидких и твердых нефтепродуктов – более 500 наименований. Требования к ним весьма разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися условиями применения того или иного нефтепродукта.

В основу **классификации товарных нефтепродуктов** могут быть положены различные критерии, например фазовый состав или способ производства. Поскольку требования как к объему производства, так и к качеству товаров диктуют их потребители, то принято классифицировать нефтепродукты по их назначению, т. е. по направлению их использования в отраслях национальной экономики.

Выделяют следующие группы нефтепродуктов:

- моторные топлива;
- энергетические топлива;
- нефтяные масла;
- углеродные и вяжущие материалы;
- нефтехимическое сырье;
- нефтепродукты специального назначения.

Моторные топлива в зависимости от принципа работы двигателей подразделяют:

- на бензины автомобильные;
- бензины авиационные;
- топлива для реактивных двигателей;
- топлива для дизельных двигателей.

Энергетические топлива в зависимости от способа сжигания и передачи энергии топлива подразделяются на:

- газотурбинные топлива;
- котельные топлива.

Нефтяные масла в зависимости от назначения подразделяют на:

- смазочные масла;
- несмазочные масла.

Различают следующие подгруппы смазочных масел:

- моторные (для поршневых и реактивных двигателей);
- трансмиссионные и осевые (для смазки автомобильных и тракторных гипоидных трансмиссий и шеек осей железнодорожных вагонов и тепловозов);

- индустриальные масла (для смазки станков, машин и механизмов различного промышленного оборудования, работающих в разнообразных условиях и с различной скоростью и нагрузкой);

(По значению вязкости масла индустриальные классифицируют на легкие (швейное, сепараторное, вазелиновое, приборное, веретенное, велосит и др.), средние (для средних режимов скоростей и нагрузок) и тяжелые (для смазки кранов, буровых установок, оборудования мартеновских печей, прокатных станков и др.).)

- энергетические масла (турбинные, компрессорные и цилиндрические), предназначенные для смазки энергетических установок и машин, работающих в условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара и воздуха.

Несмазочные (специальные) масла предназначены не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических устройствах, в трансформаторах, конденсаторах, маслонаполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды (трансформаторное, конденсаторное, гидравлическое, вакуумное). К специальным маслам также относятся вазелиновое, медицинское, парфюмерное масла, смазочно-охлаждающие жидкости и др.

Углеродные и вяжущие материалы включают:

- нефтяные коксы;
- битумы (дорожные, строительные, изоляционные);
- нефтяные пеки (связующие, пропитывающие, брикетные, волокнообразующие и специальные).

К группе нефтехимического сырья можно отнести:

- ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.);

- сырье для пиролиза (нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции и др.);

- парафины и церезины. Вырабатываются жидкие (получаемые карбамидной и адсорбционной депарафинизацией нефтяных дистиллятов), и твердые (получаемые при депарафинизации масел). Жидкие парафины являются сырьем для получения белково-витаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно-активных веществ.

Нефтепродукты специального назначения подразделяются:

- на термогазойль (сырье для производства технического углерода);
- консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные);

- осветительный керосин;

- присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы;
- элементную серу;
- водород и др.

Более 50 % потребляемых нефтепродуктов составляют моторные топлива. Так, ежегодно в мире потребляется более 1,5 млрд т моторных топлив, сжигаемых в многомиллионных двигателях внутреннего сгорания (ДВС), установленных в автомобильных, железнодорожных и авиационных транспортных машинах, речных и морских судах, сельскохозяйственной, строительной, горнорудной и военной технике. Естественно, в структуре НПЗ с высокой глубиной переработки нефти преобладают технологические процессы по производству моторных топлив.

Всю совокупность свойств нефтепродуктов, определяющих их качество, можно подразделить на три группы:

- 1) физико-химические;
- 2) эксплуатационные;
- 3) технические.

К физико-химическим относятся свойства, характеризующие состояние и состав нефтепродуктов (плотность, элементный, фракционный и групповой углеводородный составы, вязкость, теплоемкость, температура застывания и т. д.). Они позволяют косвенно судить о том или ином эксплуатационном свойстве. Например, по фракционному составу судят о пусковых свойствах бензинов, по плотности реактивного топлива – об объеме топлива, требуемого для полета определенной дальности, по температуре застывания дизельного топлива – об эксплуатации топлива в условиях Крайнего Севера и т. д.

Эксплуатационные свойства нефтепродуктов призваны обеспечить надежность и экономичность эксплуатации ДВС, машин и механизмов, характеризуют полезный эффект от их использования по назначению и определяют область их применения (например, испаряемость, горючесть, воспламеняемость, детонационная стойкость, прокачиваемость, смазочная способность и др.).

Технические свойства нефтепродуктов (физическая и химическая стабильность, токсичность, пожаро- и взрывоопасность, коррозионная активность и др.) проявляются в процессах их хранения, транспортирования и длительной эксплуатации.

В настоящее время ужесточены требования к выпускаемым топливам в соответствии с несколькими типами документов.

Экологические характеристики отражены в требованиях Технического регламента Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Эксплуатационные и техниче-

ские характеристики отражены в государственных отраслевых стандартах и стандартах предприятий.

Для автомобильных бензинов в настоящее время применяются ГОСТ Р 51105–97 (марки АИ-80, АИ-92) и ГОСТ Р 51866–2002 (марки АИ-95, АИ-98). Основные требования к автобензинам приведены в табл. 24–26. Экологическим классом топлива называют классификационный код (К2, К3, К4, К5), определяющий требования к безопасности топлива.

Таблица 24

*Требования к характеристикам автомобильного бензина
в соответствии с техническим регламентом
«О требованиях к автомобильному и авиационному бензину,
дизельному и судовому топливу,
топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»*

Наименование показателя	Единица измерения	Значение для класса			
		К2	К3	К4	К5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	%	5	1	1	1
Концентрация железа, не более	мг/дм ³	отс.	отс.	отс.	отс.
Концентрация марганца, не более	мг/дм ³	отс.	отс.	отс.	отс.
Концентрация свинца, не более	мг/дм ³	отс.	отс.	отс.	отс.
Массовая доля кислорода, не более	%	–	2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов, не более:	%				
ароматических		–	42	35	35
олефиновых		–	18	18	18
Октановое число:					
по исследовательскому методу, не менее		92	95	95	95
по моторному методу, не менее		83	85	85	85
Давление паров, не более:	кПа				
в летний период		–	45...80	45...80	45...80
в зимний период		–	50...100	50...100	50...100

Таблица 25

Требования к характеристикам автомобильного бензина Нормаль-80
и Регуляр-92 в соответствии с ГОСТ Р 51105-97

Наименование показателя	Значение для класса			
	2	3	4	5
Октановое число, не менее:				
по моторному методу	83,0 для Регуляр-92 / 76,0 для Нормаль-80			
по исследовательскому методу	92,0 для Регуляр-92 / 80,0 для Нормаль-80			
Концентрация свинца, мг/дм ³ , не более	Отсутствие			
Концентрация марганца, мг/дм ³ , не более	Отсутствие			
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ бензина, не более	5,0			
Индукционный период бензина, мин, не менее	360			
Концентрация серы, мг/кг, не более	500,0	150,0	50,0	10,0
Объемная доля бензола, %, не более	5,0	1,0		
Объемная доля углеводородов, %, не более				
олефиновых	–	18,0	18,0	
ароматических	–	42,0	35,0	
Массовая доля кислорода, %, не более	–	2,7		
Объемная доля оксигенатов, %, не более				
метанола	–	Отсутствие		
этанола	–	5,0		
изопропилового спирта	–	10,0		
изобутилового спирта	–	10,0		
третбутилового спирта	–	7,0		
эфиров (C ₅ и выше)	–	15,0		
других оксигенатов	–	10,0		
Испытание на медной пластине	Класс 1			
Внешний вид	Чистый, прозрачный			
Плотность при 15 °С, кг/м ³	725,0...780,0			
Концентрация железа, г/дм ³ , не более	Отсутствие			
Объемная доля монометиланилина (N-метиланилина), %, не более	1,3	1,0	Отсутствие	

Таблица 26

*Требования к характеристикам
автомобильного бензина Премиум Евро-95
и Супер Евро-98 в соответствии с ГОСТ Р 51866–2002*

Наименование показателя	Значение
Октановое число, не менее:	
по моторному методу	85,0 для Премиум Евро-95 88,0 для Супер Евро-98
по исследовательскому методу	95,0 для Премиум Евро-95 98,0 для Супер Евро-98
Плотность при 15 °С, кг/м ³	720...775
Концентрация серы, мг/кг, не более	
вид I	150
вид II	50
вид III	10
Объёмная доля бензола, % об., не более	1
Объёмная доля углеводородов, % об., не более:	
ароматические	35
олефиновые	18
Давление насыщенных паров в зависимости от класса испаряемости, кПа:	
не менее	45...70
не более	60...100
Фракционный состав в зависимости от класса испаряемости, % об.:	
до 70 °С, не менее	20...22
не более	48...50
до 100 °С, не менее	46
не более	71
до 150 °С, не менее	75
КК, не выше	210
Массовая доля кислорода, %, не более	2,7

Основные требования к ДТ по ГОСТ 52368–2005 и Техническому регламенту приведены в табл. 27 и 28.

Таблица 27

Требования к характеристикам дизельного топлива в соответствии с техническим регламентом «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»

Наименование показателя	Единица измерения	Значение для класса			
		К2	К3	К4	К5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	350	50	10
Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже:	°С				
для летнего и межсезонного дизельного топлива		40	40	55	55
для зимнего и арктического дизельного топлива		30	30	30	30
Фракционный состав 95 % об. перегоняется при температуре, не выше	°С	360	360	360	360
Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, не более	%	-	11	11	8
Цетановое число для летнего дизельного топлива, не менее	-	45	51	51	51
Цетановое число для зимнего и арктического дизельного топлива, не менее	—	не определяется	47	47	47
Смазывающая способность, не более	мкм	не определяется	460	460	460

Окончание табл. 27

Наименование показателя	Единица измерения	Значение для класса			
		К2	К3	К4	К5
Предельная температура фильтруемости, не выше:	°С				
летнее дизельное топливо		не определяется	не определяется	не определяется	не определяется
зимнее дизельное топливо		минус 20	минус 20	минус 20	минус 20
арктическое дизельное топливо		минус 38	минус 38	минус 38	минус 38
межсезонное дизельное топливо		минус 15	минус 15	минус 15	минус 15

Таблица 28

Требования к характеристикам дизельного топлива в соответствии с ГОСТ 52368–2005

Наименование показателя	Значение
Цетановое число, не менее	51,0
Цетановый индекс, не менее	46,0
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820,0...845,0
Полициклические ароматические углеводороды, % (по массе), не более	11 (для классов К3 и К4) 8 (для класса К5)
Содержание серы, мг/кг, не более, для топлива класса:	
К3	350
К4	50
К5	10
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, выше	40 (для класса К3) 55 (для классов К4 и К5)
Коксуемость 10%-го остатка разгонки, % (по массе), не более	0,30
Зольность, % (по массе), не более	0,01
Содержание воды, мг/кг, не более	200
Общее загрязнение, мг/кг, не более	24
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1
Окислительная стабильность:	
общее количество осадка, г/м ³ , не более	25

Наименование показателя	Значение
Смазывающая способность:	
скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм, не более	460
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,000...4,500
Фракционный состав:	
при температуре 250 °С, % (по объему), не менее	65
при температуре 350 °С, % (по объему), не менее	85
95 % (по объему) перегоняется при температуре, °С, не выше	360
Содержание метиловых эфиров жирных кислот, % (по объему), не более	7,0

Требования к котельным топливам (мазуту) приведены в табл. 29, 30.

Таблица 29

Требования к характеристикам котельного топлива в соответствии с техническим регламентом «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»

Наименование показателя	Единица измерения	Норма для флотского мазута	Норма для топочного мазута
Массовая доля серы, не более	%	2,0	3,5
Температура вспышки в открытом тигле, не ниже	°С	–	90
Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже	°С	80	–
Выход фракции, выкипающей до 350 °С, не более	% об.	17	17
Содержание сероводорода, не более	ppm	10	10

Таблица 30

*Требования к характеристикам котельного топлива
в соответствии с ГОСТ 10585–2013*

Наименование показателя	Значение для марки		
	флотский Ф5	топочный 40	топочный 100
Вязкость кинематическая, мм ² /с, не более:			
при 50 °С	36,20	–	–
при 80 °С	–	59,00	–
при 100 °С	–	–	50,00
или вязкость условная при 100 °С, градусы ВУ не более	–	–	6,80
Зольность, %, не более, для мазута:			
малозольного	–	0,04	0,05
зольного	0,05	0,12	0,14
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,10	0,5	1,0
Массовая доля воды, %, не более	0,3	1,0	1,0
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие		
Массовая доля серы, %, не более	1,00	0,50	0,50
	1,50	1,00	1,00
		1,50	1,50
		2,00	2,00
		2,50	2,50
		3,00	3,00
		3,50	3,50
Коксуемость, %, не более	6,0	–	–
Содержание сероводорода, ppm (мг/кг), не более	10		
Температура вспышки, °С, не ниже:			
в закрытом тигле	80	–	–
в открытом тигле	–	90	110
Температура застывания, °С, не выше	Минус 5	10	25
для мазута из высокопарафинистых нефтей	–	25	42
Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо (небраковочная), кДж/кг, не менее, для мазута с содержанием серы, %:			
0,50, 1,00, 1,50, 2, 00	41454	40740	40530
2,50, 3,00, 3,50	–	39900	39900

Наименование показателя	Значение для марки		
	флотский Ф5	топочный 40	топочный 100
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , не более	958,3	Не нормируется. Определение обязательно	
Выход фракции, выкипающей при температуре до 350 °С, % об., не более	22	17	17

Таким образом, главными современными требованиями к товарным топливам, получаемым на НПЗ, являются:

- для автобензинов 5-го экологического класса: содержание серы – не более 10 ppm мас.; общее содержание ароматических углеводородов – не более 35 % об.; содержание бензола – не более 1 % об.; октановое число по моторному/исследовательскому методу – не менее 85/95 для АИ-95, не менее 83/92 для АИ-92; давление насыщенных паров 45...80 кПа (в летний период); общее содержание кислорода – не более 2,7 % мас.;

- для дизельных топлив 5-го экологического класса: содержание серы – не более 10 ppm; содержание полициклических ароматических углеводородов – не более 8 % мас.; цетановое число – не менее 51; температура вспышки в закрытом тигле – не менее 55 °С; температура помутнения для умеренного/холодного климата – не выше –10/–34 °С; необходимость введения противоизносных присадок;

- для топочного мазута М40: вязкость кинематическая при 80 °С – не более 59 мм²/с; температура вспышки в открытом тигле – не ниже 90 °С; температура застывания – не выше 25 °С; массовая доля серы – не более 3,5 % мас.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Охарактеризуйте фракционный состав нефти и поясните использование в нефтепереработке следующих нефтяных фракций: а) бензиновой фракции; б) керосиновой фракции; в) дизельной фракции; г) мазута; д) вакуумного газойля; е) масляных фракций; ж) гудрона.
2. Охарактеризуйте возможные варианты переработки нефти.
3. На чем основан процесс ректификации? Как выглядит уравнение материального баланса процесса ректификации?
4. Какова зависимость числа тарелок в ректификационной колонне от флегмового числа? Что влияет на разделительную способность ректификационных колонн?
5. Какие особенности нефти как сырья процессов перегонки Вам известны?
6. Как осуществляется регулирование теплового режима ректификационных колонн?
7. Какие требования необходимо обеспечить при подборе параметров технологического режима процесса ректификации?
8. Что понимают под общим материальным балансом?
9. Перечислите типы термических процессов в современной нефтепереработке и охарактеризуйте их назначение.
10. Напишите кинетические уравнения химических реакций в соответствии с законом действующих масс.
11. Напишите кинетические уравнения зависимости константы скорости реакции от температуры.
12. Как зависит термостабильность углеводородов от их молекулярной массы? А от давления?
13. Сформулируйте правило Ле-Шателье.
14. По какому механизму протекают реакции термоллиза нефтяного сырья?
15. Охарактеризуйте кинетические закономерности термических реакций с участием углеводородов.
16. В чем сходство и различие процессов термического крекинга и пиролиза нефтяного сырья? Дайте характеристику исходного сырья и продуктов.
17. Дайте краткую характеристику сырью термодеструктивных процессов.
18. Укажите основные закономерности жидкофазного термоллиза нефтяных остатков.
19. Каково влияние качества сырья на процесс термоллиза нефтяных остатков?

20. Как влияют давление и температура на процесс термолиза нефтяных остатков?

21. Каковы целевое назначение термокрекинга дистиллятного сырья и требования к термогазойлю?

22. Каковы целевое назначение и разновидности процесса висбрекинга?

23. Каковы целевое назначение, разновидности установок коксования и области применения нефтяных коксов?

24. Укажите области и технологию применения нефтяных пеков и основные требования к их качеству.

25. Каково целевое назначение и сырье процессов пиролиза?

26. Объясните влияние технологических параметров пиролиза на выход олефинов.

27. Каковы целевое назначение и разновидности гидрогенизационных процессов нефтепереработки?

28. Перечислите основные процессы алкилирования различных углеводородов. Охарактеризуйте исходное сырье и спектр получаемых продуктов. Опишите типы применяемых катализаторов.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Заполните пропуски:

а) вакуумная перегонка нефти является продолжением _____ обессоленной нефти при высоких температурах, что позволяет избежать _____.

б) чем ниже давление, при котором находится жидкость, тем _____ (выше, ниже) ее температура кипения.

в) приведите примеры вторичных процессов, направленных на углубление переработки нефти. _____

2. К важнейшим технологическим показателем, характеризующим эффективность использования сырья, можно отнести:

- а) конверсию;
- б) селективность;
- в) скорость реакции.

3. Потери энергии на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах обусловлены:

- а) потерями с охлаждающей водой;
- б) уносом в атмосферу с дымовыми газами технологических печей;
- в) уносом в окружающую среду в виде теплоты, отдаваемой горячими поверхностями оборудования;
- г) производством катализаторов.

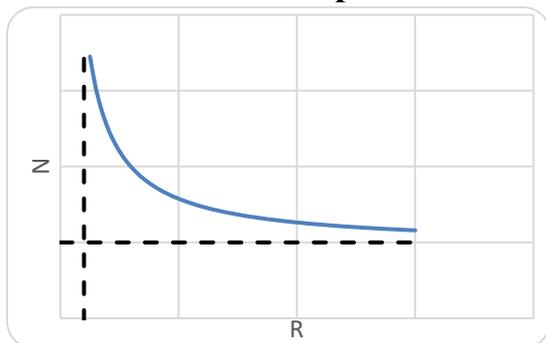
4. Рецикл используется:

- а) в случае низкой конверсии реагентов;
- б) в случае использования избытка одного реагента;
- в) для повышения температуры в реакторе;
- г) для понижения давления в реакторе;
- д) для торможения химической реакции.

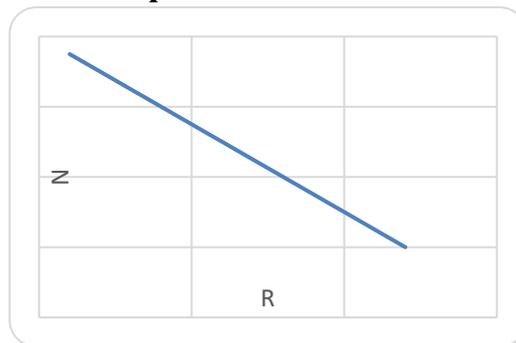
5. К вторичным энергоресурсам химического производства относятся:

- а) энергия образующихся продуктов и отходов;
- б) химическая энергия горючих ископаемых;
- в) ядерная энергия;
- г) гидроэнергия.

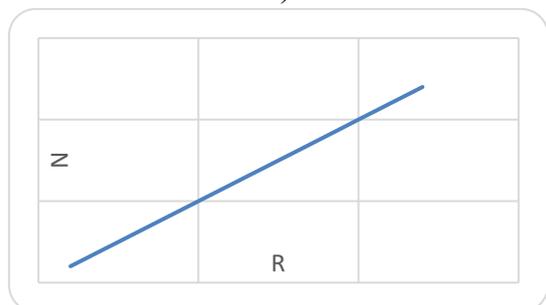
6. Из представленных графиков укажите соответствующий зависимости числа теоретических тарелок от флегмового числа:



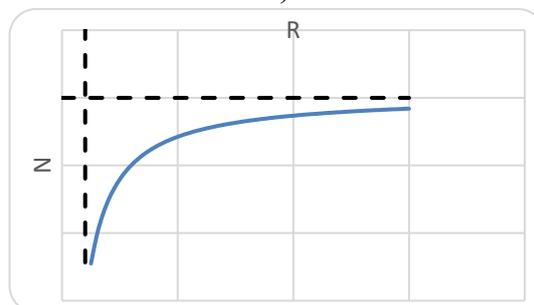
а)



б)



в)

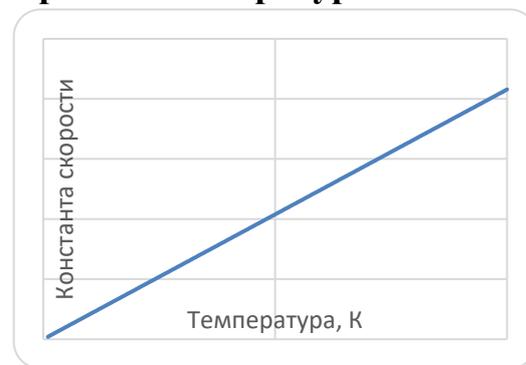


г)

7. Укажите график зависимости константы скорости реакции термического крекинга нефтяного сырья от температуры:



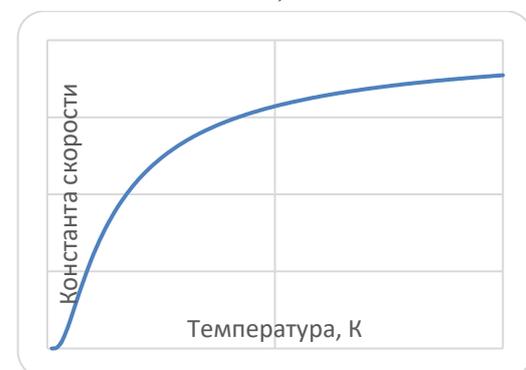
а)



б)

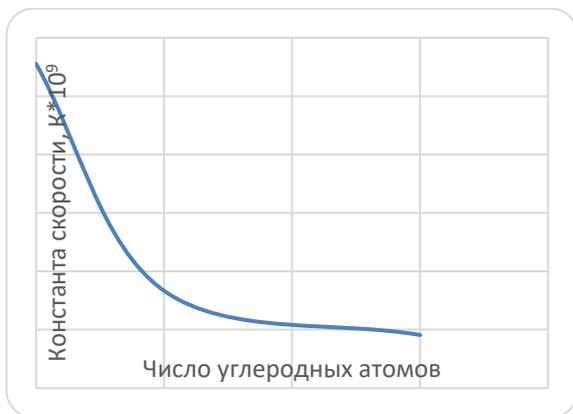


в)

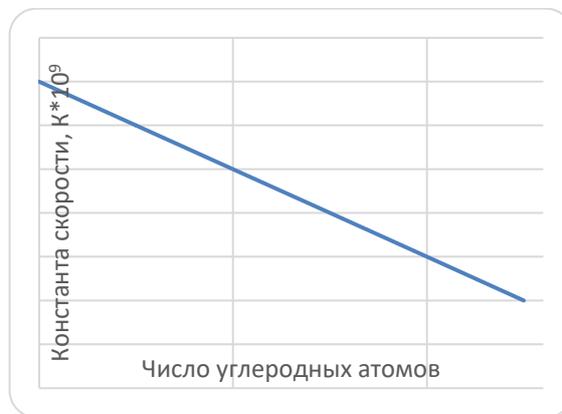


г)

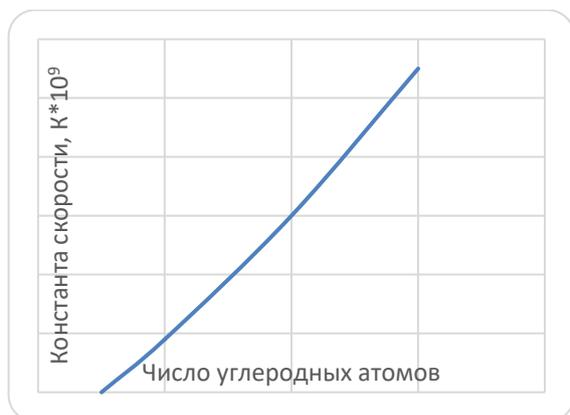
8. Зависимости константы скорости разложения нормальных парафиновых углеводородов от числа углеродных атомов при постоянной температуре соответствует:



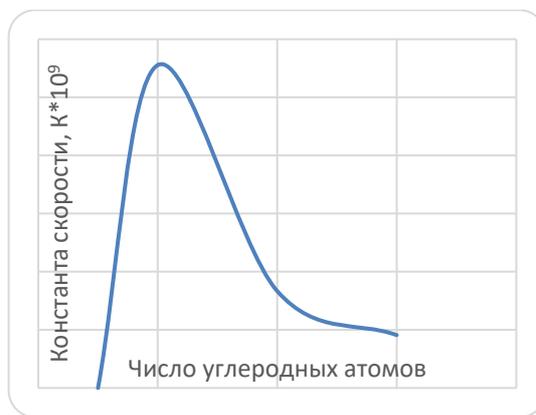
а)



б)



в)

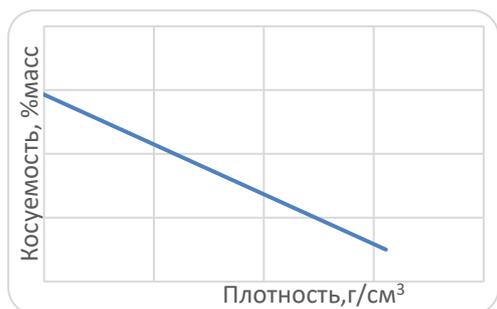


г)

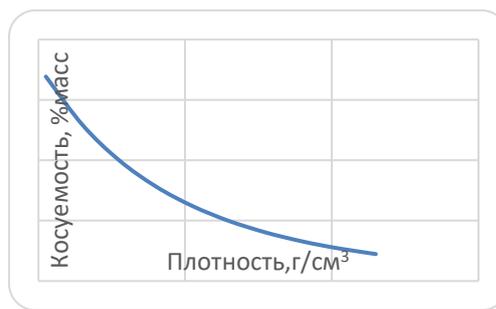
9. Термическая устойчивость углеводородов снижается в следующем порядке:

- а) полициклические ароматические, нафтено-ароматические, ароматические, циклические, н-парафины;
- б) н-парафины, циклические, ароматические, нафтено-ароматические, полициклические ароматические углеводороды;
- в) н-парафины, ароматические, нафтено-ароматические, циклические, полициклические ароматические;
- г) полициклические ароматические, ароматические, нафтено-ароматические, циклические, н-парафины.

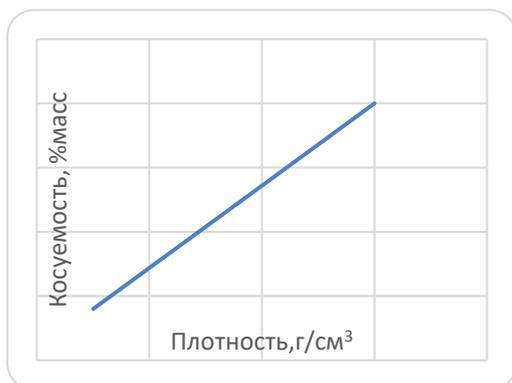
10. Из представленных графиков укажите соответствующий зависимости коксумости тяжёлых нефтяных остатков от их плотности:



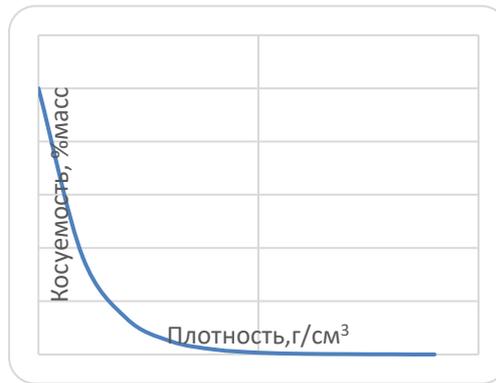
а)



б)



в)



г)

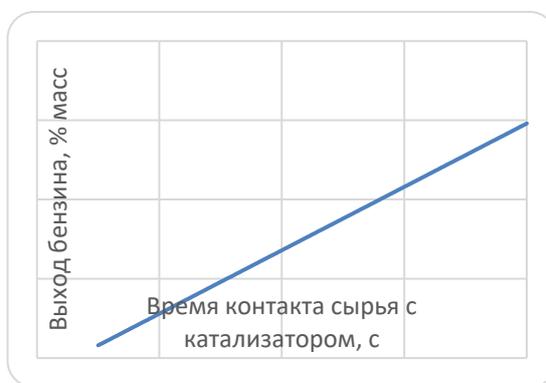
11. Наиболее предпочтительным сырьём процесса каталитического крекинга является:

- а) сырьё с преобладанием парафиновых углеводородов;
- б) сырьё с преобладанием нафтеновых углеводородов;
- в) сырьё с преобладанием ароматических углеводородов;
- г) сырьё с преобладанием парафино-нафтеновых углеводородов.

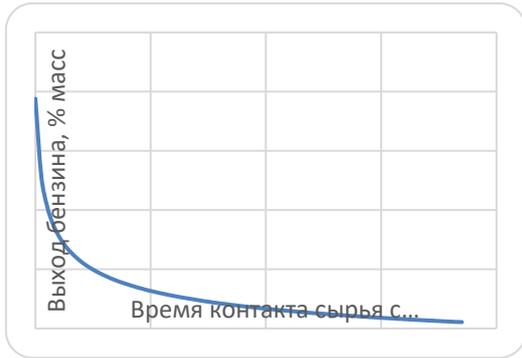
12. Из представленных кривых выберите ту, которая описывает зависимость выхода бензина каталитического крекинга от времени контакта исходного сырья с катализатором:



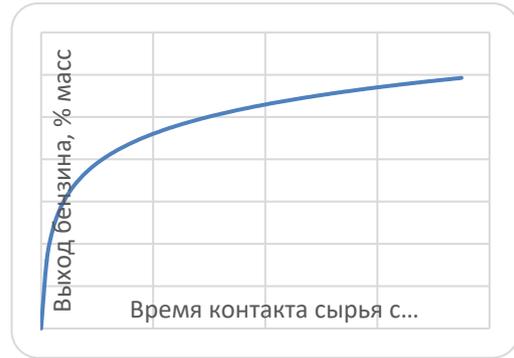
а)



б)

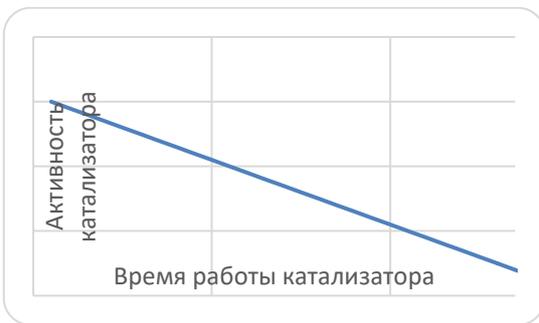


в)

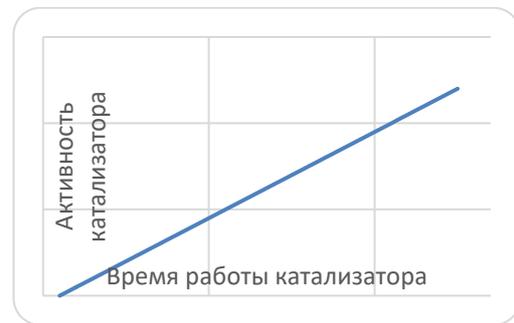


г)

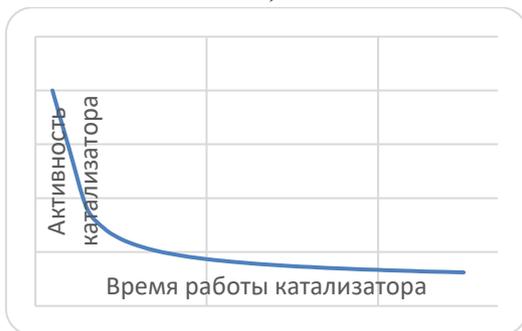
13. Выберите кривую, отражающую изменение активности катализатора крекинга в течение рабочего цикла:



а)



б)



в)



г)

14. Укажите график зависимости константы скорости процесса каталитического крекинга от температуры:



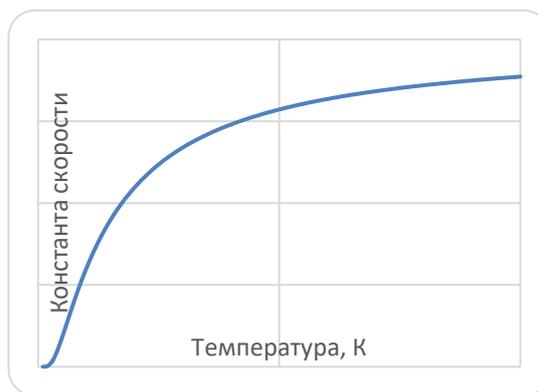
а)



б)



в)



г)

15. Тепловой эффект реакции алкилирования изобутана олефинами:

- а) экзотермический;
- б) эндотермический;
- в) без теплового эффекта;
- г) в зависимости от используемого катализатора.

16. По какому механизму протекает реакция в случае алкилирования изобутана бутиленом?

- а) электрофильного замещения;
- б) нуклеофильного замещения;
- в) радикально-цепному;
- г) электрофильного присоединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Значительные запасы углеводородных ресурсов являются одним из существенных конкурентных преимуществ экономики Российской Федерации. Повышение эффективности технологических процессов и создание новых технологий невозможно без разработки и внедрения в практику новых цифровых технологий, основной которых выступают математические модели промышленных процессов нефтепереработки и нефтехимии. В настоящее время наметилась тенденция к утяжелению добываемой нефти, что определяет необходимость совершенствования технологий глубокой переработки вакуумных газойлей как путем разработки и применения высокоактивных и селективных катализаторов, так и оптимизации условий их эксплуатации с использованием прогностических моделей.

В Национальном исследовательском Томском политехническом университете разработаны математические модели практически всех «топливных» процессов нефтепереработки (каталитического риформинга бензинов, изомеризации пентан-гексановой фракции углеводородов, алкилирования изобутана олефинами, каталитического крекинга вакуумного газойля). Ведутся исследования, направленные на разработку цифровых двойников процессов гидропереработки нефтяного сырья (гидрокрекинг и гидроочистка вакуумных дистиллятов).

Проведение этих работ невозможно без подготовки и вовлечения в научную деятельность высококвалифицированных специалистов, знающих физико-химические и технологические основы базовых процессов переработки углеводородов и владеющих современным инструментом математического моделирования. Изучение дисциплины «Технология переработки нефти и газа» позволяет студентам, обучающимся по направлению 18.03.01 «Химическая технология», получить необходимые компетенции в области разработки и эксплуатации энерго- и ресурсосберегающих технологий в нефтяной и газовой промышленности, узнать физико-химические закономерности процессов переработки нефти и газа, положенные в основу создания технологий получения различных видов нефтепродуктов. Эти знания необходимы для создания новых эффективных технологий переработки нефти и газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : учебное пособие / С.А. Ахметов [и др.]. – Санкт-Петербург : Недра, 2006. – 868 с.
2. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти : учебное пособие / Р.З. Магарил. – Москва : КДУ, 2010. – 280 с.
3. Капустин В.М. Химия и технология переработки нефти : учебник / В.М. Капустин, М.Г. Рудин; Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина. – Москва : Химия, 2013. – 496 с.

Дополнительная литература

1. Берлин М.А. Квалифицированная первичная переработка нефтяных и природных углеводородных газов / М.А. Берлин, В.Г. Гореченков, В.П. Капралов. – Краснодар : Советская Кубань, 2012. – 520 с.
2. Гэри Дж.Х. Технологии и экономика нефтепереработки : пер. с англ. / Дж.Х. Гэри, Г.Е. Хэндверк, М.Дж. Кайзер ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – 5-е изд. – Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 2013. – 440 с.
3. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей : учебное пособие / А.К. Мановян. – Москва : Химия КолосС, 2004. – 455 с.
4. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. – 3-е изд., испр. и доп. – Санкт-Петербург : Лань, 2014. – 887 с.
5. Справочник по переработке нефти : пер. с англ. / С. Паркаш. – Москва : Премиум Инжиниринг, 2012. – 776 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	1
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ РОССИИ	5
2. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ	8
2.1. Основные этапы подготовки углеводородных газов	10
2.2. Извлечение тяжелых углеводородов	14
2.3. Производство сжиженного природного газа (СПГ)	17
2.4. Переработка вторичных углеводородных газов (технологии ГФУ, АГФУ)	17
2.5. Термические и термокаталитические превращения низших парафиновых углеводородов	22
2.6. Синтез-газ и химические продукты на его основе	22
2.7. Синтез Фишера–Тропша	25
2.8. Синтез метанола	33
3. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ	38
3.1. Физико-химические основы процесса ректификации	39
3.2. Способы регулирования параметров процесса	46
3.3. Материальный баланс перегонки нефти	48
3.4. Установки первичной переработки нефти	51
3.5. Атмосферно-вакуумные трубчатые установки	53
4. ПРОЦЕССЫ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ	56
4.1. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья	60
4.2. Гидроочистка топлив	63
4.3. Гидродеароматизация дистиллятов (ГДА)	75
4.4. Гидродеметаллизация	77
4.5. Каталитическая гидродепарафинизация	78
4.6. Каталитический риформинг бензинов	83
4.7. Изомеризация n-алканов	89
4.8. Алкилирование	91
5. ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ	98
5.1. Гидрокрекинг нефтяного сырья	98
5.2. Гидрокрекинг вакуумного газойля	101
5.3. Каталитический крекинг с предварительной гидроочисткой вакуумного газойля	105
5.4. Технологическое оформление процесса каталитического крекинга	110
5.5. Блок-схема каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой сырья	113
5.6. Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков	116

6. ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	118
6.1. Теоретические основы термических процессов переработки нефтяного сырья	120
6.2. Кинетические закономерности термических процессов переработки нефтяного сырья	129
6.3. Термический крекинг дистиллятного сырья	131
6.4. Преимущества и недостатки различных технологий висбрекинга	133
6.5. Коксование нефтяного сырья. Производство технического углерода	134
6.6. Продукты коксования и направления их использования	137
6.7. Производство технического углерода (сажи)	138
6.7. Процессы получения нефтяных пеков. Пиролиз нефтяного сырья	140
6.8. Промышленное оформление процесса пиролиза нефтяного сырья	142
6.9. Производство нефтяных битумов	143
7. НЕФТЯНЫЕ МАСЛА	146
7.1. Селективная очистка масляных фракций и деасфальтизатов	147
7.2. Депарафинизация масляных фракций	148
8. КЛАССИФИКАЦИИ ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ИХ СВОЙСТВА	149
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	160
ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ	162
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	168
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	169

Учебное издание

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие

Составители

ИВАШКИНА Елена Николаевна
ЮРЬЕВ Егор Михайлович
КРИВЦОВА Надежда Игоревна
БЕЛИНСКАЯ Наталия Сергеевна

Корректурa *Д.В. Заремба*
Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 29.01.2021. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 10,0. Уч.-изд. л. 9,05.
Заказ 11-21. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ