

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

# **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СЫРЬЯ И МОНОМЕРОВ**

Часть I. Углеводородное сырье

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

*Автор-составитель*  
**О.С. Кукурина**

Издательство  
Томского политехнического университета  
2014

УДК 665. 6(075.8)

ББК 35.514я73

X46

X46 **Химия и технология сырья и мономеров:** учебное пособие. Часть I. Углеводородное сырье / Автор-составитель: О.С. Кукурина; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 104 с.

В данном пособии рассматриваются основные виды углеводородного сырья как для химической промышленности в целом, так и приведены конкретные примеры извлечения полупродуктов и использования их в качестве мономеров. Дана классификация химического сырья и основные требования, предъявляемые к сырию. Охарактеризованы основы технологических процессов переработки всех видов углеводородного сырья, а именно растительного, углехимического, а также газа и нефти. Описаны способы выделения целевых фракций и/или продуктов, методы их очистки.

Предназначено для студентов дневной формы обучения направления 240100 «Химическая технология», профилей подготовки «Химическая технология органических веществ» и «Технология и переработка полимеров».

**УДК 665.6(075.8)**

**ББК 35.514я73**

*Рецензенты*

Кандидат химических наук, доцент  
Генеральный директор ООО «Томпласт»  
*Ю.Г. Юрьев*

Преподаватель Томского государственного  
промышленно-гуманитарного колледжа  
*С.С. Медведева*

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2014

© Кукурина О.С., 2014

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Сырье в химической промышленности.....</b>	<b>7</b>
1.1. Классификация сырья химической промышленности.....	8
1.2. Подготовка химического сырья к переработке .....	10
<b>2. Переработка растительного сырья.....</b>	<b>12</b>
2.1. Жиры и масла. Общая характеристика и производство .....	13
2.2. Направления использования масел и жиров .....	19
2.3. Лесохимическое сырье. Направления его переработки.....	21
2.4. Продукты переработки древесины .....	29
2.5. Сахаристые вещества и крахмал .....	32
<b>3. Углекислотное сырье .....</b>	<b>35</b>
3.1. Общая характеристика .....	35
3.2. Классификация каменных углей .....	39
3.3. Пиролиз (коксование) угля .....	41
3.4. Гидрирование угля .....	50
3.5. Газификация угля .....	52
<b>4. Газообразное сырье .....</b>	<b>56</b>
4.1. Характеристика газообразного сырья .....	56
4.2. Промысловая подготовка газа .....	57
4.3. Процессы переработки природного и попутных газов .....	59
4.4. Газофракционирование .....	61
<b>5. Нефть и нефтепродукты.....</b>	<b>64</b>
5.1. Классификация нефти .....	65
5.2. Промысловая подготовка нефти .....	67
5.3. Первичная перегонка нефти .....	70
5.4. Вторичные методы переработки нефти .....	73
5.5. Крекинг нефтепродуктов .....	76
5.6. Каталитический риформинг нефтепродуктов .....	86
<b>6. Технологические схемы глубокой переработки нефти.....</b>	<b>89</b>
6.1. Модели комбинированных установок .....	90
6.2. Переработка нефтяных газов .....	92
6.3. Методы очистки нефтепродуктов .....	95
<b>Заключение.....</b>	<b>101</b>
<b>Список литературы и электронных источников.....</b>	<b>102</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Химическая промышленность занимает одно из важнейших мест в мировой индустрии.

Традиционным крупным центром химической промышленности является Западная Европа. Если в начале и середине XIX столетия лидерство было за Великобританией, то к концу XIX века Германия заняла прочную позицию в данном секторе экономики и к началу XX столетия завоевывает мировой рынок химической индустрии. В настоящее время крупнейшей компанией мира признана BASF AG (Людвигсхафен, Германия), вместе с Bayer AG (Лeverкузен, Германия) позволяют признать Германию в качестве лидера по производству химической продукции.

В Соединенных Штатах Америки химическая промышленность начала развиваться значительно позднее. Однако после основания в 1897 г. компании Dow Chemical (Мидланд, США) химическая промышленность Америки получила мощный импульс к своему развитию, опираясь на богатейшие запасы полезных ископаемых, разветвленную транспортную сеть страны и мощный внутренний рынок.

В настоящее время список крупнейших компаний мира по данным сайта expert.online [1] выглядит так:

Таблица 1

### *Крупнейшие химические компании мира*

№ п/п	Компания	Страна	Выручка в 2006 г. (млрд долл.)
1	BASF	Германия	52,4
2	Dow Chemical	США	49,1
3	Ineos	Великобритания	39,0
4	Shell Chemicals	Великобритания	36,3
5	ExxonMobil	США	34,1
6	DuPont	США	27,7
7	Sinopec	Китай	27,2
8	Total	Франция	24,0
9	SABIC	Саудовская Аравия	23,1
10	Lyondell	США	22,2
11	Mitsubishi Chemical	Япония	20,6
12	Bayer	Германия	19,9

Удельный вес США и других ведущих развитых стран в мировом производстве химической продукции за прошедшее десятилетие заметно снизился вследствие прогресса этой отрасли в развивающихся странах [2].

Самых феноменальных результатов достиг Китай. За 1998–2009 гг. химическое производство в этой стране выросло почти в 6 раз [2]. Китай прочно занял второе место в мире после США, угрожая обогнать лидера в ближайшие годы.

По оценкам экспертов, к 2015 г. Китай превратится в ведущего производителя химикатов в мире, его доля составит 12–14 %. США будут все больше концентрироваться на инновациях, совершенствовании технологических процессов и услугах. Производство будет смещаться в сторону фармацевтики при одновременном снижении темпов роста базовых химикатов и средств защиты растений [3].

Среди основных проблем, определяющих особенности текущего состояния и перспективы развития химического комплекса, – износ оборудования (60–80 %, один из самых высоких показателей среди отраслей промышленности) и продолжающееся его старение.

Существенным тормозом развития российской химической промышленности является отсутствие крупных эффективных компаний, способных на равных конкурировать с ведущими глобальными игроками [2]. Так, крупнейшая российская химическая компания «Сибур Холдинг» имела в 2009 г. оборот около 5,3 млрд долл., примерно в восемь раз уступая по этому показателю саудовской SABIC. Остальные крупные российские компании, такие, как «Салаватнефтеоргсинтез», «Еврохим» и «Нижнекамскнефтехим», в свою очередь, в два–три раза отстают от «Сибура» по объемам оборота. Кроме того, в компании «Сибур» занято почти в два раза больше работников, чем в SABIC. Иными словами, по уровню производительности труда российские химические компании вообще не сопоставимы с мировыми лидерами (табл. 2).

Таблица 2

*Крупнейшие химические компании России*

Компания, штаб-квартира	Объём продаж млрд руб.	Специализация
Сибур Холдинг (Москва)	173,5 (2008, МСФО)	Нефтехимия
Салаватнефтеоргсинтез (Салават, Башкортостан)	85,3 (2008, РСБУ)	Нефтехимия
Нижнекамскнефтехим (Нижнекамск, Татарстан)	77,8 млрд руб. (2008 год, МСФО)	Синтетические каучуки
Еврохим (Москва)	73,1 (2009 год, МСФО)	Производство удобрений
Уралкалий (Березники, Пермский край)	62,8 (2008 год, МСФО)	Калийные удобрения
Акрон (Великий Новгород)	37,5 млрд руб. (2009 год, МСФО)	Минеральные удобрения

В 2008 г. Министерство промышленности разработало стратегию развития российской химической промышленности до 2015 г. В ней в целом дана правильная и объективная оценка сложившейся в российской химии ситуации. При этом ставится амбициозная задача в 3–5 раз увеличить объемы производства химического комплекса и приблизиться к уровню развитых стран по душевому производству основных химических продуктов. Производство на душу населения пластических масс и синтетических смол прогнозируется на 2015 г. в объеме не менее 68,0 кг/чел (против 25,9 кг/чел в 2005 г.), химических волокон и нитей – не менее 5,0 (против 1,1) кг/чел, синтетических каучуков и латексов – не менее 14,5 (против 8,0) кг/чел. [4]. Выполнение таких планов потребует увеличения капиталовложений примерно в 15 раз против уровня 2005 г. (в сумме около 130 млрд долл.).

Рост потребности в продукции отраслей химического комплекса обуславливает необходимость эффективного развития сырьевой базы, расширения ассортимента и повышения качества сырья. Надо отметить, что удельная доля сырья в себестоимости готовой продукции колеблется от 45 до 90 %. А в промышленности органического синтеза на один и тот же продукт сразу уходит несколько видов сырья. Поэтому проблема ресурсов и рационального использования сырья при его переработке и добыче весьма актуальна.

## 1. СЫРЬЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Основной задачей химической промышленности является изменение химического строения природных материалов в целях получения ценных продуктов, предназначенных для использования в других отраслях промышленности или для повседневных нужд. Химические вещества получают из соответствующего сырья (в основном минералов, металлов и углеводов) в результате ряда последовательных стадий обработки. Для превращения в конечные продукты, например, красители, клеи, лекарственные препараты и косметические средства, химические вещества необходимо дополнительно обрабатывать путем смешения или введения добавок. Таким образом, химическая промышленность охватывает гораздо более широкую сферу производственной деятельности, чем это следует из термина «химические вещества», поскольку она имеет также дело и с такими веществами, как синтетические волокна и смолы, мыла, красители, фотопленки и т. п.

Главной особенностью отрасли нефтехимического и основного органического синтеза является *многовариантность* путей получения одного и того же конечного продукта. При этом могут быть использованы различные источники сырья, в то же самое время один вид сырья может быть использован для получения различных продуктов.

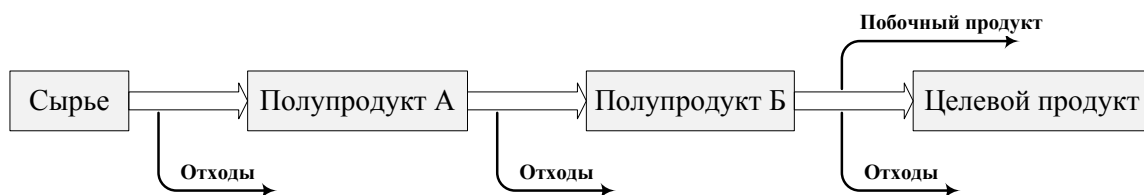
В общем смысле *сырьем* называют предметы труда, на добычу или производство которых затрачен труд человека. Нефть и газ в недрах земли – это природные ресурсы. Но те же нефть и газ, добытые и доставленные на поверхность земли, – это уже сырье для промышленности.

Таким образом, основным источником сырья является *земная кора*.

*Сырьё* – это основной элемент производства, от которого в значительной степени зависят экономичность производства, выбор технологии и аппаратуры и качество производимой продукции.

Продукты химического производства, в общем, можно разделить на три группы, соответствующие основным стадиям и степеням переработки:

- продукты основного органического и неорганического синтеза, которые получают в объемах и обычно перерабатываются в другие виды химической продукции;
- полупродукты, получаемые из основных химических продуктов, и которые в своем большинстве требуют дальнейшей переработки, хотя некоторые из них, например, растворители, используются как таковые;
- конечные химические продукты, получаемые путем переработки полупродуктов, одни из которых (лекарственные препараты, косметические средства, мыла) используются как таковые, другие, например, химические волокна, пластмассы, красители и пигменты, подлежат дальнейшей обработке.



*Полупродуктом* называют сырье, подвергнутое обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потребленное в качестве готового целевого продукта. Полупродукт, полученный на предыдущей стадии производства, может быть сырьем для последующей, например: полученная фракция прямогонного бензина при дистилляции нефти используется для дальнейшей пиролитической переработки – синтеза олефинов.

*Побочным* продуктом называется вещество, образующееся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющееся целью данного производства. Побочные продукты, образующиеся при добыче или обогащении сырья, называются *попутными* продуктами.

Отходами производства называются остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утратившие свои качества.

Полупродукты, побочные продукты и отходы производства после предварительной обработки или без нее могут быть использованы в качестве сырья в других производствах. Например, образующаяся при коксовании угля каменноугольная смола является источником ценных ароматических соединений.

### 1.1. Классификация сырья химической промышленности

Сырьём для химической промышленности служат продукты горно-рудной, нефтяной, газовой, коксохимической, лесной и целлюлозно-бумажной отраслей промышленности, черной и цветной металлургии. Таким образом, сырье в химической промышленности можно рассматривать в целом как ресурсы промышленного производства. Эта подгруппа, в свою очередь, включает все виды природного сырья, используемые промышленностью.

*Во-первых*, виды природных ресурсов, с точки зрения промышленного использования, дифференцируются как:

✓ Энергетические:

- горючие полезные ископаемые (нефть, газ, угли и др.);
- гидро-энергоресурсы (энергия падающей воды и др.);
- источники биоконверсионной энергии;
- ядерное сырье, используемое для получения атомной энергии.



✓ Неэнергетические:

- полезные ископаемые, не относящиеся к группе каустобиолитов;
- воды, используемые для промышленного водоснабжения;
- земли, отведенные под промышленные объекты и объекты инфраструктуры;
- лесные ресурсы, в качестве сырья для лесохимии и строительной индустрии.

Во-вторых, всё химическое сырье можно разделить на группы по происхождению, химическому составу, видам запасов и агрегатному состоянию. Данная классификация химического сырья представлена на рис. 1.

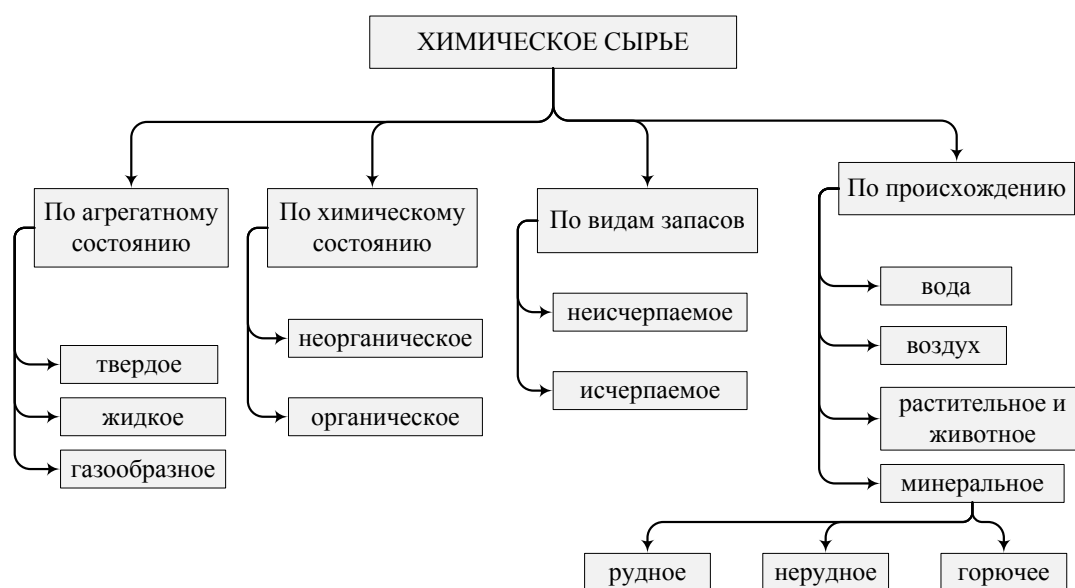


Рис. 1. Классификация сырья в химической промышленности [5]

В свою очередь, исчерпаемые ресурсы на основе интенсивности и скорости их естественного образования делят на подгруппы:

✓ Невозобновляемые, к которым относят:

- все виды минеральных ресурсов или полезные ископаемые;
- земельные ресурсы в их естественном природном виде – это материальный базис, на котором происходит жизнедеятельность человеческого общества. Однажды нарушенные земли (например, карьерами) при крупном промышленном или гражданском строительстве в своем естественном виде уже не восстанавливаются.

✓ Возобновляемые ресурсы:

- ресурсы растительного мира;
- ресурсы животного мира.

И те, и другие восстанавливаются довольно быстро, и объемы естественного возобновления хорошо и точно рассчитываются. Поэтому при организации хозяйственного использования накопленных запасов древесины в лесах, травостоя на лугах или пастбищах, промысла диких животных в пределах, не превышающих ежегодное возобновление, можно полностью избежать истощения ресурсов.

✓ Относительно (не полностью) возобновляемые. Некоторые ресурсы хотя и восстанавливаются в исторические отрезки времени, но возобновляемые объемы их значительно меньше объемов хозяйственного потребления. К ним относят:

- продуктивные пахотно-пригодные почвы (на формирование 1 мм слоя, например, черноземных почв требуется более 100 лет);
- леса с древостоями спелого возраста (для полного восстановления вырубленных лесов необходимо 80–100 лет для хвойных и 100–120 лет для лиственных древостоев);
- водные ресурсы в региональном аспекте.

*В-третьих*, химическое сырьё также принято делить:

- на первичное (извлекаемое из природных источников) и
- вторичное (промежуточные и побочные продукты промышленного производства и потребления, отходы).

Сырьё также можно рассматривать:

- как природное;
- искусственное (полученное в результате промышленной обработки природного сырья).

## **1.2. Подготовка химического сырья к переработке**

К веществам, используемым в качестве химического сырья, предъявляется ряд *общих требований*, а именно, оно должно быть доступным, дешевым и иметь стабильный состав. Кроме того, сырьё для химического производства должно обеспечивать:

- малостадийность производственного процесса;
- агрегатное состояние системы, требующей минимальных затрат энергии для создания оптимальных условий протекания процесса;
- минимальное рассеяние подводимой энергии, а также минимальные потери энергии с продуктами;
- возможно более низкие параметры процесса (температура, давление) и расход энергии на изменение агрегатного состояния реагентов и осуществление химико-технологического процесса;
- максимальное содержание целевого продукта в реакционной смеси.

Если же сырье, предназначенное для переработки в готовую продукцию, не удовлетворяет определенным требованиям, то проводят комплекс операций, составляющих процесс подготовки сырья к переработке.

Целью подготовки сырья является придание ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. В процессе подготовки сырье приобретает заданную концентрацию полезного компонента, влажность, определяемое условиями переработки содержание примесей, нужную дисперсность. Операции подготовки сырья многообразны и зависят от его агрегатного состояния.

В комплекс операций по подготовке твердого сырья в химической промышленности входят: классификация, измельчение (или в определенных случаях укрупнение), обезвоживание и обогащение.

*Классификация* – процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции (классы) по размерам составляющих их частиц.

*Измельчение* – механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил. Проводят методами удара, раздавливания и истирания.

*Обезвоживание* материала достигается методами стекания, отстаивания (в случае жидких систем) и сушки.

*Сушка* – процесс удаления влаги или другой жидкости из твердых материалов путем испарения и отвода образующегося пара.

*Обогащение* – процесс отделения полезной части сырья (полезного компонента) от пустой породы (балласта) с целью повышения концентрации полезного компонента.

Подготовка жидкого сырья может заключаться в концентрировании основного компонента, проводимом либо *выпариванием*, либо *экстракцией*. В частности при эксплуатации месторождений нефть и попутный газ из скважины проходят через трапы – сепараторы, где попутный газ отделяется от нестабильной нефти. Газообразное сырье также проходит стадию *сепарации*, более подробно которую рассмотрим далее в пособии.

На начальной ступени развития процессов органического синтеза наиболее широко использовалось растительное, животное, а затем и углехимическое сырье, получаемое как побочный продукт при производстве металлургического кокса. В настоящее время в промышленности органического синтеза сырьем в основном служат углеводороды, получаемые при переработке газа и нефти.

Таким образом, *по степени значимости* сырьё химической промышленности можно распределить следующим образом:

1. Нефть и нефтепродукты.
2. Газ (попутный и природный).
3. Уголь.
4. Растительное сырье.

## 2. ПЕРЕРАБОТКА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Данный вид сырья включает сельскохозяйственное и лесохимическое сырье. К его достоинству можно отнести *возобновляемость*. Процессы переработки растительного сырья имеют глубокие исторические корни. Огромное значение для развития человечества сыграло использование древесного угля для производства металлов, выделение смол. С химической переработкой растительного сырья связано освоенное в глубокой древности получение спирта, уксуса, использование дубильных веществ для обработки кожи, окрашивание ткани. Особенно важным этапом в формировании культурного общества стало изобретение в начале первого тысячелетия нашей эры процесса изготовления бумаги.

Однако в настоящее время объем производства химических продуктов на основе сельскохозяйственного и лесохимического сырья составляет небольшую часть от общего производства, хотя она имеет не меньшее значение и столь же необходима. Растительное сырье служит источником получения уникальных по своим свойствам веществ (целлюлозы, крахмала, древесного угля, моносахаридов, липидов, таннинов и др.), которые либо невозможно, либо неэкономично получить из ископаемого сырья.

С химической точки зрения растительные организмы являются углеродсодержащим сырьем. Кроме того, в растениях содержатся как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные органические соединения [9]. *Низкомолекулярные соединения* называются экстрактивными, т. к. могут быть выделены с помощью растворителей без особых изменений структуры. Их делят на две группы:

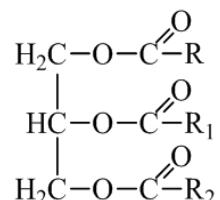
1. Липофильные вещества, т. е. растворимые в неполярных органических растворителях и практически нерастворимые в воде. К ним относятся *изопреноиды* и *жиры*. К изопреноидам относят соединения, предшественником которых при биосинтезе является производное изопрена (изопентенилпирофосфат).
2. Гидрофильные вещества, т. е. растворимые в полярных органических растворителях и воде.

Основными *высокомолекулярными соединениями* растений являются: целлюлоза, гемицеллюлоза, крахмал, пектиновые вещества, лигнин, таннины, белки.

## 2.1. Жиры и масла. Общая характеристика и производство

Жиры и масла являются продуктами растительного и животного происхождения. В основном получают пищевые растительные масла, пальмовое масло, технические масла, животные жиры и китовый жир.

Основными компонентами жиров и масел являются смешанные триглицериды жирных кислот  $C_{16}$  и  $C_{18}$  общей формулы:



где  $R, R_1, R_2$  – радикалы жирных кислот.

Наиболее часто в образовании жиров участвуют:

- стеариновая  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ,
- пальмитиновая (гексадекановая)  $C_{16}$ ,
- олеиновая  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  кислоты.

Известно более 1300 различных жиров. По происхождению природные жиры делят на животные и растительные (масла). Различаются составом и физико-химическими свойствами. Растительные масла (кроме пальмовых) имеют жидкую консистенцию, многие из них способны к высыханию с образованием на поверхности твердых и эластичных пленок. Таким образом, растительные масла подразделяются на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие.

Жиры растительные подразделяются на две группы:

- *твердые*: не содержащие летучих кислот (масло какао) и содержащие летучие кислоты (кокосовое масло);
- *жидкие*: содержащие оксикислоты с разным количеством двойных связей, высыхающие с разной скоростью.

Большинство животных жиров имеют твердую или мазеподобную консистенцию и не способны к высыханию.

Животные жиры – твердые легкоплавкие вещества легче воды (плотность  $0,91-0,94 \text{ г/см}^3$ ), плохо проводят тепло. Большинство растительных масел – жидкости, застывающие ниже  $0^\circ\text{C}$ , но известны и твердые (кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, масло какао). Кипят масла при атмосферном давлении лишь при высокой температуре (порядка  $300^\circ\text{C}$ ) и при этом разлагаются; их можно перегонять только в вакууме.

Разные жиры и масла могут сильно отличаться по внешнему виду, физическим и химическим свойствам. Эти различия, *во-первых*, связаны с тем, что природные жиры и масла – не индивидуальные соединения, а смеси. Очищенные триглицериды – бесцветные соединения без запаха, с определенными физическими свойствами: температурой плавления, плотностью и т. д. Так, трипальмитин – полный эфир глицерина и пальмитиновой кислоты с 16 атомами углерода в цепи (систематическое название – 1,2,3-пропантриолтригексадеканоат) имеет плотность 0,88 г/см<sup>3</sup> и плавится при 66,4 °С; тристеарин (18 атомов углерода в цепи) плавится при 73 °С, тримиристин (14 атомов углерода в цепи) – при 56,5 °С, трилаурин (12 атомов углерода) – при 46,4 °С, трикаприлин (8 атомов углерода) – при –10 °С, триолеин (18 атомов углерода и одна двойная связь) – при –5,5 °С и т. д. У природных же жиров нет определенной температуры плавления, они часто обладают запахом. Это объясняется тем, что они содержат смесь различных глицеридов, а также свободные жирные кислоты, липиды, витамины, каротин и другие соединения. Так, жир из печени трески («рыбий жир») содержит значительные количества витаминов А и D и применяется в медицине. А печень полярного медведя содержит такие количества витамина А, что может вызвать отравление.

*Во-вторых*, разнообразие жиров и масел связано с различием углеводородных радикалов R, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> в их составе. Эти радикалы могут быть одинаковыми или разными, насыщенными или ненасыщенными, гибкими (остатки насыщенных углеводородов) и более жесткими (остатки ненасыщенных жирных кислот с двойными связями). При этом в одной молекуле жира одновременно есть по крайней мере два разных радикала. Эти радикалы могут быть насыщенными (их обозначают как S – от англ. *saturated*) и ненасыщенными (U – *unsaturated*). Состав триглицеридов природных жиров зависит от того, какие из трех ОН-групп в глицерине – концевые или центральная – замещены соответствующими радикалами. Так, в соевом масле содержится 53,5 % триглицеридов UUU, 36,5 % SUU, 6,0 % SUS, 1,8–1,9 % SSU и USU и 0,3 % USU, тогда как говяжий жир имеет совершенно другой жирнокислотный состав: 32,8 % SUS, 28,8 % SSS, 17,9 % SUU, 15,8 % SSU, и по 2,2–2,5 % USU и UUU. Помимо полных эфиров глицерина (триглицеридов), в жирах в небольшом количестве (1–3 %) содержатся моно- и диглицериды, в которых замещены (этерифицированы) только один или два атома водорода ОН-групп глицерина.

*Молекулярная масса* является одной из важных характеристик чистоты вещества, она повышается с увеличением длины цепи жирных кислот. У основных видов жидких растительных масел средняя молеку-

лярная масса колеблется от 850 до 990, у кокосового и пальмоядрового от 635 до 700, у пальмового 810–860, у большинства животных жиров от 815 до 885 [6].

Все это определяет внешний вид, физические и химические свойства жиров. Так, триглицериды с насыщенными остатками жирных кислот – твердые при комнатной температуре вещества: свиной и бараний жир, пальмовое масло и др. В зависимости от состава, они могут размягчаться при разных температурах (например, пальмовое масло – при 31–41 °С). Жиры с более короткими углеродными цепочками, а также жиры, содержащие в этих цепочках двойные связи, более мягкие или жидкие, к последним относятся в основном растительные масла. Это объясняется тем, что длинные гибкие насыщенные углеводородные цепи позволяют молекулам жиров упаковываться плотно друг к другу с образованием твердых кристаллов. Если же цепи ненасыщенные и более жесткие, плотная упаковка глицеридов и, соответственно, кристаллизация, затруднены, в результате получают жидкие при обычных условиях жиры, называемые маслами. Вот почему, несмотря на близкое строение, подсолнечное масло жидкое, свиное сало твердое, а сливочное масло или маргарин мягкие и тают во рту.

Жидкие растительные масла *добывают из масличных растений*. Согласно данным маркетингового исследования рынка растительных масел, проведенного компанией Global Reach Consulting, основными производителями масличных культур в мире являются Соединенные Штаты Америки, Бразилия, Китай и Аргентина. А вот к ведущим производителям растительного масла в мире относятся Индонезия, Малайзия и Китай. Суммарно на долю этих трех стран приходится более 45% мирового производства данного вида продукции.

Что касается продуктов переработки масличных культур – растительного масла, то мировое производство данного продукта относительно сезона 2009/2010 г. выросло на 4,2 %. Основная часть выпуска (около 1/3) пришлась на пальмовое масло. На втором месте по объему производства – соевое масло. Тройку лидеров замыкает рапсовое масло, доля которого в общемировом производстве с каждым годом растет.

Выделяют масло из растительного сырья путем *прессования* или *экстрагирования*. Эти два основных метода используются в технологии либо порознь, либо в определенном сочетании одного с другим, что диктуется, как правило, видом и качеством перерабатываемого масличного сырья. Содержание масла (в расчете на сухое вещество) зависит от сорта растения, степени созревания и условий роста; оно может составлять от 13 (в сое) до 70 % и более (в плодах оливкового дерева или кокосовой пальмы) [6].

Производство растительных масел включает в себя подготовку семян к хранению и хранение семян; подготовительные операции, связанные с подготовкой семян к извлечению масла; прессование и экстракцию масла, первичную и комплексную очистку масла, переработку шрота (рис. 2). Извлечение масла возможно двумя способами: последовательным извлечением масла прессованием, а затем экстракцией, либо однократным извлечением масла *прямой экстракцией*. Первый способ применяют для семян с высоким содержанием масла, а второй – для низкомасличных семян.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения растительных масел

Как видно из рис. 2, технологическая схема получения растительных масел существенно упрощается при переходе к схеме прямой экстракции. В этом случае исключаются операции предварительного прессования.

Технологии с использованием экстрагирования являются более перспективными, поскольку доля извлекаемого продукта в этом случае заметно выше, чем при использовании только прессования [7].



Почти все растительные масла хорошо растворяются в неполярных растворителях (гексане, бензине, бензоле, дихлорэтане и др.). В практике экстракции растительных масел наибольшее распространение получили алифатические углеводороды и в, частности, экстракционные бензины.

Для эффективного экстрагирования необходимо обеспечить хорошее проникновение растворителя между частицами и внутрь каждой частицы, а также диффузию растворенного масла во внешний раствор. Температура процесса значительно влияет на скорость и полноту экстракции. Наиболее интенсифицируется процесс вблизи точки кипения растворителя, а по ступеням экстракции – при начальных температурах кипения растворов. Раствор масла в растворителе принято называть *мисцеллой*.

Экстрактор состоит из следующих основных рабочих органов (рис. 3): загрузочной колонны 1 с шнековым валом 2, горизонтального цилиндра 3 с шнековым валом и вертикальной экстракционной колонны 4 с шнековым валом 5.

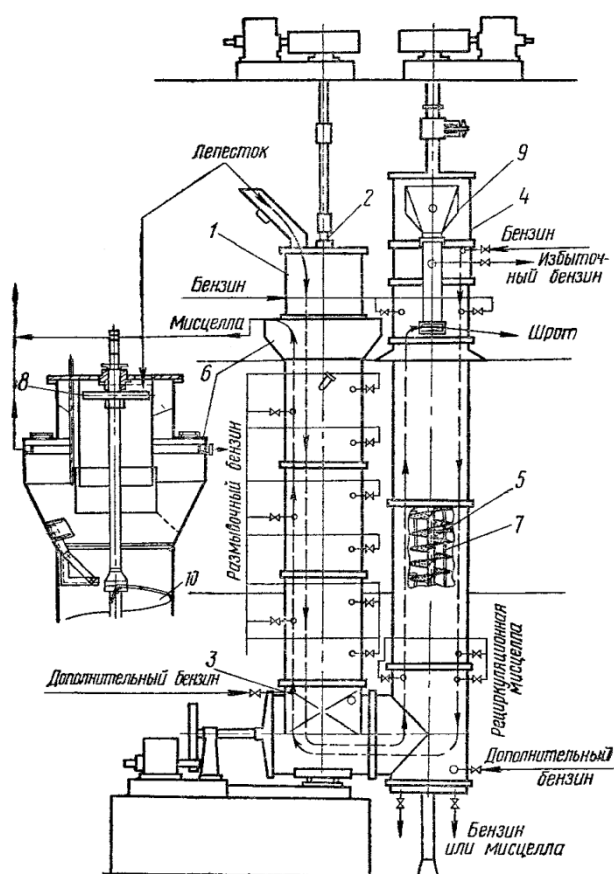


Рис. 3. Схема движения растворителя и масленичного материала в экстракторе НД-1250 [6]

На загрузочной колонне установлен декантатор – отстойник 6, на валу 5 экстракционной колонны – выталкиватель шрота. В экстракционной колонне размещена рейка 7, предотвращающая проворачивание экстрагируемого материала вместе с витками шнекового вала, и система оросительных форсунок для ввода растворителя в экстрактор.

Масличный материал поступает на шнековые перья вала 2 загрузочной колонны и транспортируется сверху вниз, на шнек горизонтального вала. Горизонтальный шнек выполняет роль транспортного элемента, который подает экстрагируемый материал на шнековый вал 5.

Декантатор-отстойник 6 предназначен для отделения мисцеллы от масляного материала, самофльтрации мисцеллы через слой экстрагируемого масляного материала и повышения концентрации ее.

Масличный материал в виде лепестка или крупки поступает в загрузочную колонну 1. В верхней части колонны материал мешалками 8 равномерно распределяется в цилиндре экстрактора. Верхний виток 10 вала 2 захватывает материал, а затем по поверхности сетчатого шнекового витка перемещает его вниз. Масличный материал перемещается при одновременной подаче бензина ему навстречу.

С последнего шнекового витка масляный материал опускается на витки горизонтального шнекового вала, которые транспортируют и проталкивают его в вертикальную колонну 4. Материал перемещается по плоскости шнекового витка вверх к выталкивателю, который своим концом через люк экстрактора удаляет шрот в шротный испаритель. Чистый растворитель, поступающий навстречу движущемуся материалу, перед выходом шрота из экстрактора промывает его, а затем стекает вниз. Пройдя горизонтальный цилиндр, бензин поднимается к декантатору-отстойнику, из которого по трубам в виде мисцеллы выводится из экстрактора.

Люк 9 для выпуска шрота из экстрактора размещен на 1–1,5 м выше места подачи чистого растворителя. Шрот, пройдя расстояние места подачи бензина до выхода его из экстрактора, частично освобождается от свободного бензина, стекающего вниз, и выводится из экстрактора с содержанием до 25–40 % растворителя и влаги.

Процесс экстракции протекает бесступенчато, с полным противотоком, т. е. растворитель все время движется навстречу экстрагируемому материалу. Концентрация мисцеллы возрастает равномерно по мере ее движения к выходу и соприкосновения с высокомасличным материалом, поступающим в загрузочную колонку. Время экстрагирования масла из лепестка или крупки при масляности шрота до 1 % составляет 45–60 мин.

Если растительное масло подверглось только фильтрации, оно называется нерафинированным и в нем сохраняются полезные биологически активные вещества – витамины, фосфолипиды, стерины и др. После полной очистки, в том числе адсорбентами, получают осветленное рафинированное масло, в котором сохраняются в основном триглицериды. Хранится рафинированное масло такой же срок, как и неочищенное.

*Сырьем* для получения животных жиров (говяжий, бараний, свиной, конский) служит сало-сырец, получаемое при разделке туш животных. Основным методом получения жиров является *вытапливание*. Перед вытапливанием жировые ткани сортируют, промывают водой и измельчают. Различают два основных метода жиротопления: мокрый и сухой.

При *мокрой методе* жировую ткань обрабатывают водой и водяным паром в автоклаве под давлением до 3–4 атм.

При *сухой методе* жиры выплавляют на открытом огне или в обогреваемых котлах; испаряющаяся при этом влага удаляется в атмосферу или отсасывается.

Для улучшения качества получаемых жиров их подвергают дополнительной очистке путем отстаивания и рафинирования.

*Медицинский рыбий жир* получают из печени и подкожного сала китов, а также из печени трески, пикши, колючей акулы и ската. Вытопка жира производится мокрым способом с помощью острого пара под давлением или в вакуумах-аппаратах с внешним обогревом. Вытопленный жир промывают соленым раствором и горячей водой, центрифугуют, охлаждают и фильтруют для отделения от твердой фракции.

*Технические жиры (ворвань)* получают из подкожного сала, внутренностей, костей и мяса морских животных путем вытапливания с помощью пара под давлением.

Для производства *костных жиров* используют позвонки, бедренные, берцовые и головные кости. Извлечение жира производится тепловым и холодным способами, выварка костей тепловым способом производится при 80–85 °С в открытых котлах или автоклавах при давлении 4–5 ат. При холодном способе (самый лучший способ из всех до 80 % извлечения) извлечение происходит холодной водой в вихреобразном движении в специальных препаратах.

## **2.2. Направления использования масел и жиров**

Растительные масла используют в основном для пищевых целей. Масла подсолнечное, хлопковое, оливковое, арахисовое, соевое и др. потребляются непосредственно в пищу в натуральном (после рафина-

ции) и гидрированном виде (маргарин и кулинарный жир), а также в составе других пищевых продуктов.

Растительные масла используют также для разбавления красок, размягчения эмульсионных грунтов и масляных лаков. Высыхающие масла – основное сырье в производстве пленкообразователей (олиф, лаков). Очищенные от примесей и обесцвеченные (отбеленные) масла – основные компоненты связующих масляных и составная часть эмульсионных казеино-масляных (темперных) красок. Полувысыхающие масла – добавки, замедляющие высыхание красок. Натуральные и гидрированные растительные масла – важнейшие компоненты сырья в производстве туалетного и хозяйственного мыла, косметических средств, составов для обработки кож. В медицинской практике из жидких растительных масел (касторовое, миндальное) готовят масляные эмульсии; оливковое, облепиховое, миндальное, подсолнечное и льняное масла – основы лекарственных мазей и линиментов. Ценным высокобелковым концентрированным кормом служат отходы – жмых и шроты, которые используют для приготовления комбикормов.

В промышленности в огромных масштабах проводится *гидролиз жиров*; его осуществляют перегретым паром при 200–225 °С и давлении 20–25 атм, либо в присутствии различных кислотных или щелочных катализаторов.

При щелочном гидролизе – *омылении* образуются соли жирных кислот – мыла, натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие.

*Глицерин* и *жирные кислоты* используются для производства ПАВ, в парфюмерии для изготовления мыла, для получения полимеров (себациновая кислота для найлона-6, 10). Гидролизом жиров также получают стеарин – полупрозрачную жирную на ощупь массу белого или желтоватого цвета.

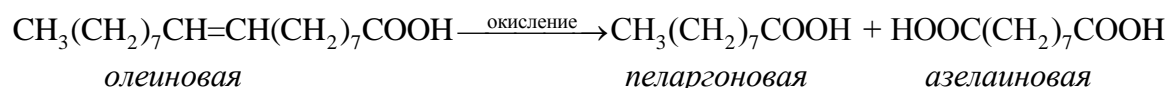
*Стеарин* – это смесь твердых жирных кислот, среди которых преобладает стеариновая (обычно с примесью пальмитиновой и олеиновой), которая плавится в интервале 50–65 °С (в зависимости от состава). Его применяют в составе разнообразных смазок, связующего в пиротехнических составах, для получения поверхностно-активных веществ, в мыловарении, текстильной, резиновой и бумажной промышленности. В пищевой промышленности стеарином называют также высокоплавкую часть говяжьего и бараньего жира (ее добавляют к кулинарным жирам, чтобы сделать их твердыми), в отличие от низкоплавкой части – олеомаргарина.

Животные жиры используют для получения мыла, мазей масла, маргарина, витаминов А и D. Некоторые природные жирные кислоты используют в качестве сырья в производстве полупродуктов для полу-

чения термопластов, в производстве сложноэфирных смазочных материалов, при получении низкотемпературных пластификаторов, в производстве нейлона-6,9.

Полученные жиры используются в пищевой промышленности, в производстве пленкообразователей, для изготовления мыла, для жирования кож, изготовления лекарственных препаратов.

Некоторые природные жирные кислоты используют в качестве сырья в производстве полупродуктов для получения термопластов. Например, при озоноллизе олеиновой кислоты образуются пеларгоновая и азелаиновая кислоты:



Пеларгоновая и азелаиновая кислоты находят применение в производстве сложноэфирных смазочных материалов, а азелаиновая кислота – при получении низкотемпературных пластификаторов и в производстве нейлона-6,9. Кроме того, некоторые растительные масла служат для синтеза двухосновных кислот и аминокислот. Так, из касторового масла получают 11-аминоундекановую кислоту  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ .

В настоящее время продукты переработки растительных масел по реакции *метанолиза* всё шире используются в качестве альтернативных топлив для дизельных двигателей, обладающих лучшими экологическими характеристиками, чем современные нефтяные топлива [7].

Одним из самых современных и активно развивающихся направлений переработки растительного масла является процесс *алкоголиза*. Образующиеся сложные эфиры используются в качестве компонентов топлив для дизельных двигателей.

В соответствии с ГОСТ Р 52368–2005 уже в настоящее время в Российской Федерации разрешается добавка к нефтяному дизельному топливу 5 % (об.) метиловых эфиров растительных масел.

### **2.3. Лесохимическое сырье. Направления его переработки**

В качестве сырья древесину потребляют три отрасли химической промышленности: целлюлозно-бумажная, гидролизная и лесохимическая. По ориентировочным оценкам мировые разведанные запасы нефти примерно равны запасам древесины на нашей планете, однако ресурсы нефти быстро истощаются, в то время как запасы древесины возможно пополнить в результате естественного прироста.

Древесина представляет собой уникальный постоянно возобновляемый полимерный композиционный материал, компоненты которого

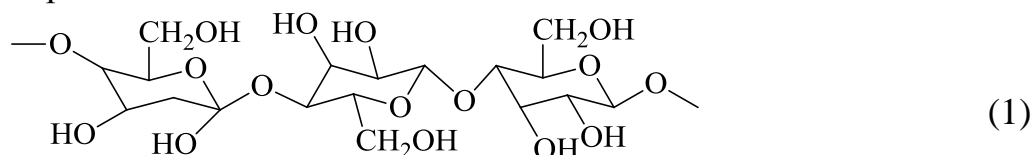
являются высокомолекулярными соединениями. Химической переработкой древесины получают более 20-ти тысяч наименований различных материалов, продуктов и изделий [9].

Древесина состоит преимущественно из органических веществ (99 % общей массы). *Элементный химический состав* древесины разных пород практически одинаков. Абсолютно сухая древесина в среднем содержит 49 % – С, 44 % – О, 6 % – Н, 0,1...0,3 % – N. При сжигании древесины остается ее неорганическая часть – зола. В состав золы входят Са, К, Na, Mg и др. элементы.

Перечисленные химические элементы образуют основное органическое вещество:

- целлюлозу;
- лигнин;
- гемицеллюлозу.

*Целлюлоза (1)* – природный полимер, полисахарид с длинной цепной молекулой. Формула целлюлозы  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , где  $n$  – степень полимеризации равная 6000...14000.



Это очень стойкое вещество, нерастворимое в воде и обычных органических растворителях (спирте, эфире и др.) белого цвета. Пучки макромолекул целлюлозы – тончайшие волокна называются *микрофибриллами*. Они образуют целлюлозный каркас стенки клетки. Микрофибриллы ориентированы преимущественно вдоль длинной оси клетки, между ними находится лигнин, гемицеллюлоза, а также вода.

Природная целлюлоза, или клетчатка, представляет собой естественный высокомолекулярный полисахарид (1), состоящий из цепевидных макромолекул, в основе которых лежат элементарные звенья ангидро-*D*-глюкопиранозы, соединенные между собой  $\beta$ -гликозидной связью. Целлюлоза относится к так называемым жесткоцепным полимерам, характеризующимся высокой степенью асимметрии макромолекул, высокой степенью ориентации и высокой интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Силы межмолекулярного взаимодействия и в первую очередь водородные связи удерживают параллельно расположенные цепевидные макромолекулы на строго определенных расстояниях друг от друга, что приводит к возникновению кристаллической структуры. Микрокристаллиты целлюлозы объединяются в микрофибриллы диаметром в различных растительных материалах от  $7 \cdot 10^{-6}$  до  $24 \cdot 10^{-6}$  мм, содержащие несколько сот макромолекул. В природных рас-

тительных волокнах микрофибриллы расположены слоями и ориентированы вдоль оси волокна, будучи окружены некоторым количеством неупорядоченной аморфной целлюлозы.

Природная целлюлоза, или клетчатка, является основным веществом, из которого построены клеточные стенки растительных клеток, и растительное сырье разных видов служит единственным источником промышленного производства целлюлозы. Процесс получения целлюлозы сводится к освобождению ее от других сопровождающих ее в растительной ткани веществ – лигнина, гемицеллюлоз, смол, жиров и т. д. – тем или иным способом химической обработки. Поскольку основным веществом, от которого стремятся освободиться в результате такой обработки, является лигнин, процесс получения целлюлозы называют *делигнификацией* соответствующего растительного материала. Продукт делигнификации называется *технической целлюлозой*.

*Лигнин* – полимер ароматической природы (полифенол) сложного строения; содержит больше углерода и меньше кислорода, чем целлюлоза. Именно с этим веществом связан процесс одревеснения молодой клеточной стенки. Лигнин химически нестойк, легко окисляется, взаимодействует с хлором, растворяется при нагревании в щелочах, в водных растворах сернистой кислот и ее кислых солей.

*Гемицеллюлоза* – группа полисахаридов, в которую входят пентозаны  $(C_5H_8O_4)_n$  и гексозаны  $(C_5H_{10}O_5)_n$ . Формула гексозанов на первый взгляд идентична формуле целлюлозы. Однако степень полимеризации у всех гемицеллюлоз гораздо меньше и составляет 60...200. Это свидетельствует о более коротких цепочках молекул и меньшей стойкости этих веществ по сравнению с целлюлозой.

Кроме основных органических веществ, в древесине содержится сравнительно небольшое количество экстрактивных веществ (таннидов, смол, камедей, пектинов, жиров и др.), растворимых в воде, спирте или эфире.

Общая схема направлений переработки древесины и получаемые продукты представлены на рис. 4.

Процессы химической переработки древесины можно разделить на шесть групп:

1. Получение древесной массы, бумаги.
2. Получение целлюлозы и побочных продуктов.
3. Гидролиз (осахаривание) древесины с получением различных побочных продуктов.
4. Сухая перегонка древесины.
5. Получение смолы (канифоли и скипидара).
6. Получение дубильных веществ (на рис. 4 не представлено).

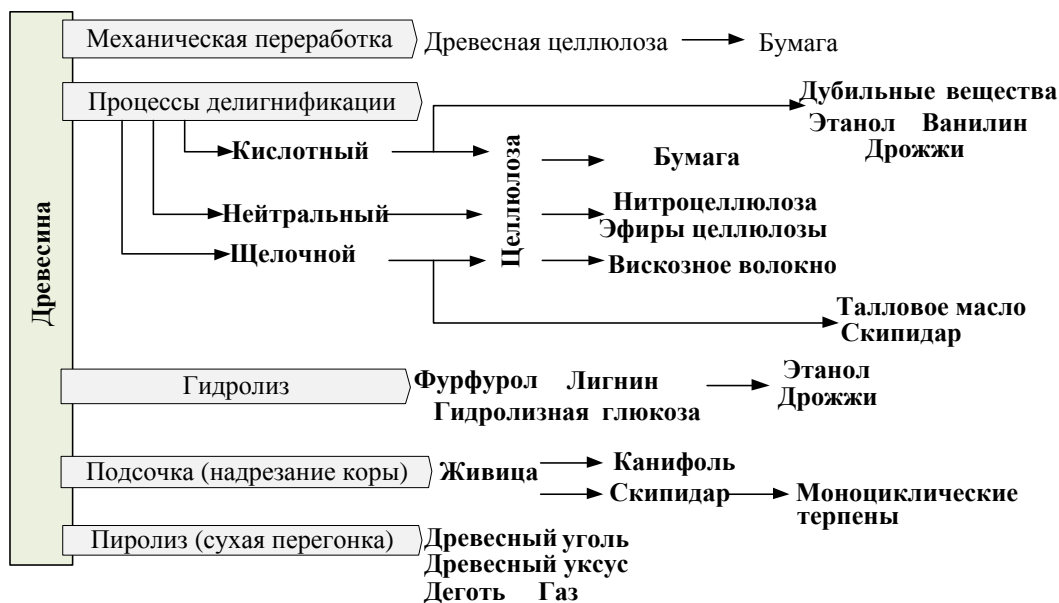


Рис. 4. Химические продукты, получаемые из древесины

В процессе изготовления древесной массы и бумаги вещество древесины собственно не подвергается химическим изменениям, происходит лишь его облагораживание, осуществляемое главным образом механическим путем.

Одной из важнейших отраслей химической переработки древесины является *производство технической целлюлозы* и других волокнистых полуфабрикатов. Технической целлюлозой называют целлюлозу, выделенную из природного растительного сырья, древесного и не древесного, удалением нецеллюлозных компонентов. Таким образом, свойства технической целлюлозы изменяются в широких пределах в зависимости от того, насколько полно в процессе химической обработки были отделены сопутствующие вещества. С помощью химических реакций из технической целлюлозы получают различные производные целлюлозы – искусственные полимеры, главным образом, различные сложные и простые эфиры целлюлозы.

Древесная целлюлоза – один из наиболее многотоннажных продуктов «химического использования» древесины. Получение древесной целлюлозы представляет собой механическую переработку древесины с целью выделения волокон целлюлозы, из которых затем делают дешевые сорта бумаги.

Естественно, что свойства технической целлюлозы изменяются в довольно широких пределах в зависимости от того, насколько полно в процессе химической обработки были отделены сопутствующие вещества, в частности лигнин, и в какой мере оказалась повреждена сама клетчатка. При соответствующем выборе сырья и изменении методов и



условий обработки можно получить техническую целлюлозу, более или менее полно освобожденную от посторонних веществ и обладающую требуемыми свойствами.

Целлюлоза содержится в каждом растении, однако далеко не каждое из них пригодно для промышленного извлечения из него целлюлозы. Решающее значение при выборе сырья имеют: содержание в нем клетчатки; структурные особенности составляющих его волокон; возможность применять к нему промышленные способы обработки; качество волокнистого продукта, получаемого в результате этой обработки; распространенность растительного сырья; удобство и стоимость его сбора, доставки, хранения и т. п. Промышленное значение в производстве целлюлозы приобрели растения лишь относительно немногих видов. Из хвойных древесных пород наибольшее применение имеют ель, сосна, пихта, из лиственных – тополь разных видов, осина, береза, бук и некоторые другие. Из недревесного сырья используется солома культурных злаков – ржи, пшеницы, ячменя, риса, кукурузы и т. п. За рубежом распространена целлюлоза из эспарто – травы, произрастающей на севере Африки и в Испании, а в странах Юго-Восточной Азии и Южной Америки для получения целлюлозы широко используют бамбук и багассу – отжатые после экстракции стебли сахарного тростника.

К недревесному сырью относятся также хлопок, лен, конопля, джут и др., используемые преимущественно в виде текстильных отходов (тряпья). Кроме того, сырьем для получения целлюлозы могут служить и многочисленные дикорастущие однолетние растения – тростник, кендырь, чий и пр. Из хлопка благодаря высокому содержанию в нем клетчатки может быть получена весьма несложными методами наиболее чистая целлюлоза, применяемая главным образом для химической переработки. Тряпичную целлюлозу вследствие ее дефицитности применяют лишь в производстве высокосортной бумаги. Наоборот, древесина и солома – самое дешевое и распространенное сырье, несмотря на то, что получение из него целлюлозы требует более сложного технологического процесса.

Основываясь на высокой химической стойкости целлюлозы, путем воздействия различных агентов на древесину переводят в раствор сопровождающие ее менее стойкие вещества.

Различают три группы способов промышленного получения целлюлозы: *кислотные, щелочные и нейтральные*. Выбор того или иного способа зависит в основном от породного состава перерабатываемого древесного сырья.

К группе *кислотных* способов относятся сульфитный, бисульфитный и азотно-кислотный. При сульфитном способе в качестве сырья ис-

пользуется древесина малосмолистых хвойных (ели, пихты) и ряд лиственных пород. В качестве реагента используется так называемая сульфитная варочная кислота, представляющая собой раствор сернистой кислоты, содержащий некоторое количество бисульфита кальция, магния, натрия или аммония. Бисульфитный способ позволяет использовать для получения целлюлозы древесину практически любых пород. Для бисульфитного способа варки реагентом служит водный раствор бисульфита натрия или магния (в последнее время также аммония). По свойствам бисульфитная целлюлоза очень близка к сульфитной, но отличается от нее более высокой механической прочностью и более легкой способностью разделяться на волокна при высоком выходе.

Производство целлюлозы по азотнокислотному способу не получило широкого распространения, главным образом по экономическим причинам. Этот способ по существу является комбинированным, так как после варки с азотной кислотой умеренной крепости (7–15 %) лигнин в значительной мере остается еще нерастворенным, и для его удаления требуется щелочная обработка.

К группе *щелочных* способов относятся натронный, сульфатный и щелочно-сульфитный.

Натронный способ, представляющий собой старейший промышленный способ производства целлюлозы, позволяет перерабатывать на целлюлозу и полуцеллюлозу любые древесные породы и однолетние растения. При натронном способе, используется в качестве реагента раствор едкого натра. Натронный способ в настоящее время применяется в разных странах лишь на отдельных заводах, перерабатывающих древесину главным образом лиственных пород.

Наибольшее распространение получил *сульфатный* метод. Варка щепы ведется в растворе едкого натра и сернистого натрия. Сульфатный способ позволяет получать более прочные волокна. К достоинствам этого метода относится меньшая продолжительность варки, а также возможность осуществлять процесс по замкнутой схеме (путем регенерации щелока), что уменьшает опасность загрязнения водоемов. Этим способом получают более половины производимой в мире целлюлозы, т. к. он позволяет использовать древесину любых пород.

При сульфатном способе варки реагентом является смесь едкого натра и сульфида натрия. В настоящее время этот способ – самый распространенный из всех промышленных способов получения целлюлозы. Сульфатным способом, как и натронным, можно перерабатывать любые древесные породы и растения. По всем показателям механической прочности сульфатная целлюлоза превосходит сульфитную той же степени провара, полученную из той же древесины. Жесткая сульфатная

целлюлоза из хвойной древесины за свою чрезвычайно высокую механическую прочность (разрывная длина 11–14 км, сопротивление продавливанию 680–780 кПа) получила название *крафт-целлюлозы*. По сравнению с сульфитной сульфатная целлюлоза содержит больше пентозанов, значительно меньше смол и жиров, несколько больше  $\alpha$ -целлюлозы и имеет несколько меньшую среднюю степень полимеризации и вязкость растворов. Сульфатная целлюлоза труднее отбеливается и труднее размалывается, но легче проклеивается, чем сульфитная, и характеризуется более высокой термостойкостью и долговечностью. Однако выход сульфатной целлюлозы из древесины при варке до одинаковой степени провара оказывается на 3–4% ниже, чем сульфитной, и это обстоятельство является существенным недостатком способа. С целью повышения выхода предложено много модификаций сульфатного способа, в том числе полисульфидный, получивший промышленное применение.

При щелочно-сульфитном способе используется в качестве реагента смесь едкого натра и сульфита натрия; способ применим для варки различных древесных пород и дает более высокий выход целлюлозы и полуцеллюлозы, чем сульфатный.

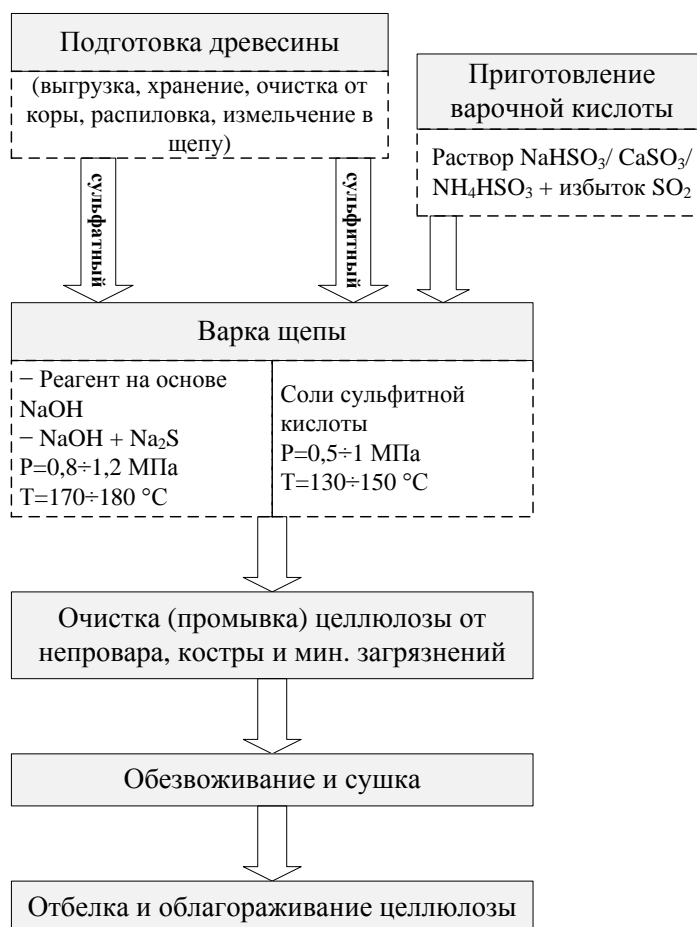
К группе *нейтральных* способов получения целлюлозы относятся моноссульфитный и гидротропный способы. При моноссульфитном способе, часто называемом нейтрально-сульфитным, в качестве реагента применяется сульфит натрия, а в последнее время также и сульфит аммония.

Для получения целлюлозы по гидротропному способу применяют концентрированные водные растворы так называемых гидротропных солей некоторых органических кислот – преимущественно щелочных солей ксилон-, толуол- и цимолсульфоновой кислот, а также щелочные бензоаты, салицилаты и тиоцианаты.

*Нейтральный* – способ получения целлюлозы из древесины лиственных пород, при котором варочный раствор содержит моноссульфиты, имеющие реакцию, близкую к нейтральной.

Чистую целлюлозу получают путем удаления из древесной целлюлозы таких веществ, как лигнин, который в древесине связан с целлюлозными волокнами. Ее используют, в частности, как исходное сырье в производстве вискозных волокон (волокон из регенерированной целлюлозы). Из всех промышленных способов получения целлюлозы наибольшее распространение получили сульфитный и сульфатный.

Общая схема производства целлюлозы сульфитной и сульфатной варкой складывается из следующих основных стадий:

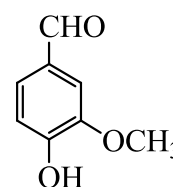


По всем показателям механической прочности сульфатная целлюлоза превосходит сульфитную, той же степени провара, но в то же время выход сульфатной целлюлозы на 3–4 % ниже, чем сульфитной. Хотя первая обладает гораздо лучшими бумагообразующими свойствами.

Кроме перечисленных основных производственных стадий непрерывной составной частью современного сульфитцеллюлозного завода является цех переработки отработанного сульфитного щелока на полезные побочные продукты – этиловый спирт (по реакции 2), кормовые дрожжи, сульфитные концентраты.



Этот метод позволяет получать в зависимости от типа варочного процесса на заводе мощностью 100 т целлюлозы в сутки 5–12,5 тыс. л спирта ежедневно. При щелочном гидролизе лигнинсодержащих веществ типа тех, которые присутствуют в сульфитном щелоке, образуется ванилин.



Отбелка целлюлозы проводится только в тех случаях, когда вырабатывается беленая целлюлоза, а облагораживание – только при производстве облагороженных видов целлюлозы, чаще всего для химической переработки. Если целлюлозный завод входит в состав целлюлозно-бумажного комбината, отпадает надобность в обезвоживании и сушке целлюлозы, поскольку целлюлоза в подобных случаях передается для переработки на бумажную или картонную фабрику в виде жидкой массы.

#### **2.4. Продукты переработки древесины**

Значительным резервом повышения ресурсов древесного сырья является увеличение выхода целевых продуктов из древесины.

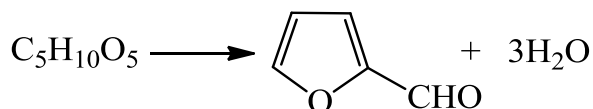
Переработка биомассы растительного сырья базируется в основном на сочетании химических и биохимических процессов.

Под *биотехнологией* обычно понимают промышленный биохимический синтез ценных веществ и переработку продуктов биологического происхождения. Производственной основой современной биотехнологии является микробиологическая промышленность, включающая гидролизные производства. Эти производства основаны на реакции гидролитического расщепления гликозидных связей полисахаридов биомассы одревесневшего растительного сырья с образованием в качестве основных продуктов реакции моносахаридов, которые подвергаются дальнейшей биохимической или химической переработке, либо входят в состав товарной продукции.

*Гидролиз растительного сырья* рассматривается как перспективный метод химической переработки древесины, так как в сочетании с биотехнологическими процессами позволяет получать кормовые и пищевые продукты, биологически активные препараты, мономеры и синтетические смолы, топливо для двигателей внутреннего сгорания и разнообразные продукты для технических целей [9]. При взаимодействии водных растворов кислот с древесиной происходит гидролиз целлюлозы и гемицеллюлоз, которые превращаются в простые сахара (глюкозу, ксилозу и др.). Эти сахара можно подвергать химической переработке, получая ксилит, сорбит и др. продукты. Однако гидролизная промышленность в основном ориентируется на последующую биохимическую переработку сахаров.

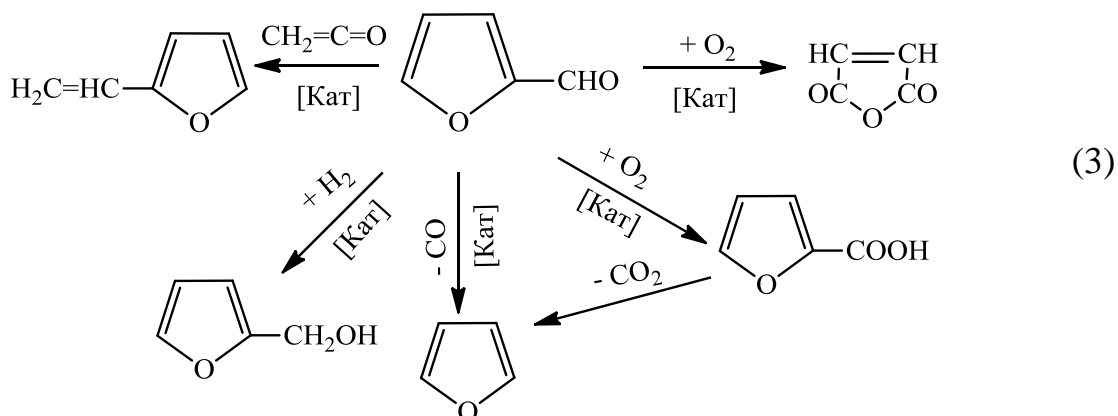
Реакция гидролиза происходит при довольно высокой температуре (150...190 °С) под воздействием концентрированной соляной или разбавленной серной кислотой. В результате получают остатки лигнина и щелока, содержащие сахаристые вещества (приблизительно в виде 4%-го раствора). Ферментацией последнего также можно получить этанол и дрожжи.

Ферментацией пентоз, образующихся в различных процессах химической переработки древесины, можно получить в качестве побочного продукта фурфурол:



Фурфурол является также продуктом гидролиза некоторых растительных отходов (овсяной лузги, кукурузных початков, стеблей сахарного тростника). Фурфурол используется для получения промышленных клеев, при рафинировании масел, для получения антисептиков.

Фурфурол заменяет другие альдегиды при производстве некоторых синтетических полимеров (3), окисляется в малеиновый ангидрид, восстанавливается до фурфурилового спирта, декарбонируется в фуран, дает с кетеном винилфуран и т. д.



В древесине содержатся различные вещества, которые не входят в состав древесных клеток, в том числе *смолы*, *терпены* (терпены нашли применение для получения камфары, каучука, скипидара, канифоли и т. д.) и *дубильные вещества* (таннины). Основную часть вырабатываемого скипидара и все талловое масло получают в качестве побочных продуктов при сульфатной варке древесной целлюлозы, причем скипидар извлекают путем ее обработки острым паром (выход около 10 кг из 1 т древесной целлюлозы).

Надрезанием коры деревьев – *подсочкой*, подобно тому, как это делают в производстве натурального каучука, получают живицу, которую разделяют перегонкой на канифоль и скипидар. Перегонка последнего дает три основные фракции: α-пинен, β-пинен и моноциклические терпены. Талловое масло содержит жирные кислоты типа олеиновой (очищенное талловое масло применяется в лакокрасочной промышленности для производства олиф, мастик, красок), а канифоль – кислоты типа абиетиновой (Применение: эмульгатор в производстве синтетических

каучука, латексов, битумных эмульсий, компонент клеевых и пропиточных составов, добавка к жирам (до 10 %) при мыловарении; соли Ca, Zn, Al, Mn и Co – сиккативы).

Помимо дубильных веществ, используемых для выделки кож, ткань дерева, кора и листья содержат эфирные масла, такие, как кедровое и сассафрасовое. Эти эфирные масла находят применение в парфюмерной промышленности; они представляют собой летучие вещества, получаемые из растительного сырья, откуда их выделяют путем экстракции или перегонки с паром. В настоящее время из 3000 известных эфирных масел 150 вырабатываются в промышленном масштабе. Секреты желез животных (цивет, мускус, амбру) и млечные соки многих растений используют в качестве фиксаторов запаха (компонентов духов, регулирующих скорость испарения душистых веществ и обеспечивающих стойкость запаха). Многие эфирные масла сейчас получают искусственно, и в парфюмерной промышленности применяют смеси натуральных и синтетических продуктов.

*Сухая перегонка* древесины приводит к получению древесного угля, выход которого составляет 20–30 %, из которого далее вырабатывают активный уголь, потребляемый в значительных количествах химической промышленностью. В качестве побочных продуктов образуются уксусная кислота, метанол и ацетон, выделяемые из подсмольной воды (выход 520 л из 1 т древесины твердых пород) и древесная смола. В начале XX в. этот процесс был важным источником перечисленных веществ, но затем он был вытеснен более экономичными процессами. В древесной смоле содержится много фенольных соединений – крезолы, ксиленолы, гваякол и креозол (метилгваякол). С помощью щелочной экстракции в определенных условиях получают креозот, состоящий в основном из гваякола и метилгваякола.

Широкое применение находят *производные целлюлозы*. При взаимодействии целлюлозы с растворами NaOH, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или уксусным ангидридом можно получить искусственные ткани (штапель, вискозный и ацетатный щелок), кордонное волокно для изготовления автомобильных и авиационных шин, целлофан, целлулоид, кино- и фото- пленки, нитролаки, нитроклей и др. продукты.

Одним из самых важных продуктов растительного происхождения является *натуральный каучук*. Он может накапливаться в млечном соке, в корнях и стеблях, в листьях и зеленых тканях молодых побегов. Промышленное значение имеют латексные деревья, которые не только накапливают каучук в большом количестве, но и легко его отдают. Из них наиболее важное – гевея бразильская (*Hevea Brasiliensis*), дающая 96 % мирового производства каучука. Гевея растет очень быстро и в те-

чение 6–7 лет дает значительные количества каучука, сбор которого на наиболее высокопроизводительных участках достигает 1300–1700 кг с гектара.

Натуральный каучук получают коагуляцией млечного сока (латекса) каучуконосных растений. Состав латекса следующий: 65–70 % воды, 25–30 % натурального каучука, 1–2 % протеина, 1 % минералов. Латекс добывается при вырубании V-образного клина в стволе дерева. Он собирается в специальные коллекторы порциями, затем отстаивается в течение длительного времени. В результате сок превращается в плотную и очень прочную резиновую массу, из нее отжимают воду и высушивают.

Гектар плантаций гевеи бразильской дает от 950 до 2000 кг каучука в год. В настоящее время странами-лидерами в области производства каучука являются Индонезия, Малайзия, Таиланд и Шри-Ланка.

Натуральный каучук растворим в углеводородах и их производных (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и т. д.), а в воде, спирте, ацетоне практически не набухает и не растворяется. Уже при комнатной температуре каучук присоединяет кислород, происходит окислительная деструкция (старение каучука), при этом уменьшается его прочность и эластичность. При температуре выше 200 °С натуральный каучук разлагается с образованием низкомолекулярных углеводородов.

При взаимодействии натурального каучука с серой, хлористой серой, органическими пероксидами (вулканизация) происходит соединение через атомы серы длинных макромолекулярных связей с образованием сетчатых структур. Это придает каучуку высокую эластичность в широком интервале температур. Натуральный каучук перерабатывают в резину. В сыром виде применяют не более 1 % добываемого натурального каучука (резиновый клей). Более 60 % натурального каучука используют для изготовления автомобильных шин.

## **2.5. Сахаристые вещества и крахмал**

Данные вещества являются представителями важнейшего класса органических веществ – углеводов. Они представляют собой первичные продукты фотосинтеза и исходные продукты биосинтеза других веществ в растениях (органические кислоты, аминокислоты). В клетках растительных и животных организмов углеводы и их производные служат энергетическим, структурным и пластическим материалом, а также регуляторами важнейших биохимических процессов. В животной клетке содержание углеводов колеблется в пределах 1–2 %, в растительной оно может достигать в некоторых случаях 85–90 % массы сухого вещества.



Различают два типа углеводов – моносахариды и полисахариды с общей формулой  $C_m(H_2O)_n$ . Моносахаридами являются соединения с  $m = n$ , а полисахаридам отвечает соотношение  $m > n$ , поскольку их молекулы построены из фрагментов моносахаридов, сочлененных по принципу образования простого эфира.

В свою очередь, полисахариды могут быть условно разделены на две группы. К первой относятся олигосахариды, молекулы которых состоят из небольшого числа фрагментов моносахаридов. Их простейшие представители – дисахариды ( $n = m-1$ ), наиболее важными из которых являются *мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза*. Вторую группу составляют высокомолекулярные полисахариды, состав которых приближается к общей формуле  $(C_6H_{10}O_5)_x$ , например такие важнейшие природные полисахариды, как *крахмал* и *целлюлоза*.

Получение сахара из сахарного тростника было известно с давних времен. В промышленных масштабах производство сахара началось в XVI веке в Индии. Сахарозу получают из сахарной свеклы и сахарного тростника. Вместе с тем сладкие продукты (глюкозу, фруктозу, ксилит, сорбит) можно изготавливать из разного растительного сырья, содержащего крахмал (кукурузы, овса, ячменя, картофеля и т. д.).

Чтобы получить из свеклы сахара ей придают вид стружки, такой способ называется диффузионным. Толщина нормальной стружки должна быть 0,5–1 мм. На хороших диффузионных аппаратах получают стружку высокого качества, которая в процессе перемешивания должна не смешиваться, а перемещаться. Температура при этом процессе должна быть оптимальной и при отсутствии воздуха.

Далее следует процесс очищения полученного диффузионным способом сока, который содержит сахарозу и прочие сахара, которые препятствуют получению сахарозы в кристаллическом виде – а значит, от них требуется избавиться. Для этого используют физико-химические процессы очистки. Самый простой способ очистки – применение извести. В нагретый до 90 °С сок вводят известь, и при противоточном движении известь позволяет полностью осадить неподдающиеся кристаллизации вещества.

Затем полученный сок сгущают выпариванием. Кристаллизация сахара считается завершающим этапом. Происходит выделение чистой сахарозы со смеси именуемой сиропом. Часть сахарозы превращается в сахар-песок, а часть остается в мелассе.

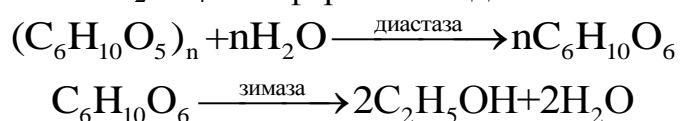
Маточный сироп, остающийся после удаления кристаллов сахара из упаренного раствора тростникового сахара (этот сироп содержит 55 % сахара, из них 35–40 % сахарозы и 15–20 % инвертного сахара,

т. е. глюкозы и фруктозы), известен под названием черная патока или тростниковая меласса.

Высококачественной мелассой является неочищенный сок сахарного тростника, в котором большая часть сахара превращена путем кислотного гидролиза в инвертный сахар. В свекловичной мелассе присутствует 48–52 % сахарозы и практически нет инвертного сахара. Оба вида мелассы можно подвергать ферментации. Полученный при этом *этанол*, выход которого составляет 90 % (считая на сахаристые вещества), очищают дистилляцией.

Для выделения *крахмала* из картофеля массу перетертого картофеля обрабатывают водой и отделяют крахмал отстаиванием или центрифугированием. в случае кукурузы ее сначала проращивают, ростки отделяют (получают кукурузное масло) и дальше обрабатывают водой.

Различные крахмалсодержащие продукты (зерно, картофель и др.) можно использовать в качестве исходного сырья для получения этанола, подвергая их ферментации. В случае кукурузы сначала производят обжаривание и осахаривание зерен для перевода крахмала в поддающиеся ферментации сахаристые вещества. Осахаривание осуществляют обработкой разбавленной  $H_2SO_4$  или ферментом диастазой:



Доля этанола, вырабатываемого из сельскохозяйственного и лесохимического сырья путем ферментации, в общем объеме выпускаемого этанола непрерывно сокращается.

Крахмал используют для получения патоки, глюкозы, ацетона, молочной и лимонной кислот, глицерина, в производстве антибиотиков, витаминов, для проклеивания бумаги и картона. Большое значение имеют химически модифицированные крахмалы (частично гидролизованные, окисленные, алкилированные, ацилированные), на основе которых получают пленки, волокна, клеи, пластификаторы.

При молочнокислом брожении глюкозы, полученной, например, при гидролизе того же растительного сырья, образуется молочная кислота, которая перерабатывается в акрилаты.

### **3. УГЛЕХИМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ**

Данный вид сырья относится к твердому виду, сюда же относятся торф, бурые угли, антрацит, горючие сланцы – ископаемые твердые топлива. К искусственным топливам относят каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, полученный пирогенетической переработкой различных видов природного топлива.

В конце прошлого – начале нынешнего века большинство продуктов органической химии производилось из каменных углей. По мере увеличения добычи нефти химические вещества угольного происхождения начали вытесняться продуктами нефтехимического синтеза, производимыми более простыми и менее энергоемкими методами.

Основными потребителями угля являются энергетика (40 %), металлургия (20 %) и химическая промышленность. Используя уголь в химической промышленности, получают продукцию свыше 200 наименований, в том числе смолы, лекарственные препараты, сельскохозяйственные удобрения, пластмассы, красители, газообразное и жидкое топливо.

Угольные запасы рассредоточены по всему миру. Большинство промышленных стран ими не обделено. Землю опоясывают две богатые угольные зоны. Одна простирается через страны бывшего СССР через Китай, Северную Америку до Центральной Европы. Другая более узкая и менее богатая, идет от Южной Бразилии через Южную Америку в Восточную Австралию. Наиболее значительные залежи каменного угля находятся в странах СНГ (суммарно), США и Китая.

#### **3.1. Общая характеристика**

Твердые топлива составляют основную массу известных ископаемых топлив на Планете. Их суммарные запасы на несколько порядков превосходят запасы жидкого (нефть) и газообразного топлива. Твердые топлива, используемые как источник энергии и сырье для химического производства, подразделяются на топлива естественного происхождения – природные и топлива искусственного происхождения – синтетические.

К природным (ископаемым) топливам относятся торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы. Искусственными топливами являются каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, полученные пирогенетической переработкой различных видов природного топлива, а также брикеты и угольная пыль – продукты механической переработки твердого топлива.

*Ископаемым твердым топливом* называют естественные твердые горючие вещества органического происхождения, образовавшиеся из остатков отмерших растений и планктонов в результате бактериального воздействия. Гниение было прервано в результате прекращения доступа воздуха, поэтому эти остатки растений не смогли отдать в атмосферу отобранный у нее кислород. Доступ воздуха прекращался особенно резко там, где болота и заболоченные леса опускались в результате тектонических подвижек и изменения климатических условий и покрывались сверху другими веществами. При этом растительные остатки превращались под воздействием бактерий и грибов в торф и дальше в бурый уголь, каменный уголь, антрацит и графит.

Превращение древесины в уголь протекает в следующем порядке:  
дерево → торф → бурый уголь → каменный уголь → антрацит.

В состав основного материала, из которого формировались горючие ископаемые, входят белки (протеины), целлюлоза, лигнин, воски, смолы, жиры.

Исходя из элементного состава основным компонентом высших растений-углеобразователей является целлюлоза, а вторым по значимости – лигнин. В отличие от этого низшие растения (водоросли) и особенно бактерии состоят преимущественно из жиров и белков и совсем не содержат лигнина.

В земной коре твердые горючие ископаемые находятся в виде углеродистых осадочных пород, образующих месторождения или бассейны. Все ископаемые твердые топлива относятся к каустобиолитам (от греч. *καυστός* – «горючий», *βίος* – «жизнь» и *λίθος* – «камень») – горючим полезным ископаемым органического происхождения, представляющим собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных организмов под воздействием геологических факторов. А по материалу, из которого они образовались, делятся на сапропелиты и гумолиты.

*Сапропелиты* возникли в результате восстановительного разложения остатков сапропеля – илистых отложений, образовавшихся на дне водных бассейнов из планктона и низших растений. К сапропелитам относятся горючие битуминозные сланцы и некоторые другие ископаемые.

*Гумолиты* возникли в результате окислительного разложения остатков высших растений. Они подразделяются на:

- гумиты, состоящие в основном из гумусовых веществ;
- липтобиолиты, образовавшиеся из стойких структурных элементов низших растений (споры, пыльца и т. п.).

Основные виды ископаемых твердых топлив (торф, бурые и каменные угли, антрацит) относятся к гумитам [11].

Глубина превращения исходных биогенных материалов в результате углеобразования в твердые топлива характеризуется *степенью углефикации*, под которой понимают среднее содержание углерода в топливе (в мас. % или долях). Степень углефикации некоторых твердых топлив приведена в табл. 3.

Таблица 3

*Состав и степень углефикации некоторых ископаемых твердых топлив*

Вид топлива	C, %	O+N, %	H, %
Дерево	50	44	6
Торф	55–64	39–35	5–7
Бурый уголь	60–75	34–17	4–8
Каменный уголь	78–90	19–4	4–6
Антрацит	94–98	3–1	1–3
Графит	100	–	–

Кроме углерода в органическую массу топлив также входят кислород, азот и водород.

Каменные угли различной природы являются наиболее распространенным видом твердого ископаемого топлива. Это неоднородные твердые вещества черного или черно-серого цвета, включающие четыре типа макроингредиента, различающихся по блеску, внешнему виду и составу: блестящий (витрен) – твердый, но хрупкий, полублестящий (кларен), матовый (дюрен) – твердый и плотный и волнистый (фюзен) – напоминающий древесный уголь. Соотношение этих ингредиентов, составляющих органическую массу каменных углей, характеризует их структуру, химический и минералогический состав и обуславливает их многообразие и различие свойств.

В состав органической части каменных углей входят битумы, гуминовые кислоты и остаточный уголь. Молекулярная структура органической части угля представляет собой жесткий трехмерный полимер нерегулярного строения, содержащий подвижную фазу в виде разнообразных мономолекулярных соединений (рис. 5). Обе фазы построены из отдельных фрагментов, включающих ароматические, в том числе многоядерные и гидрированные системы с алифатическими заместителями и азотсодержащий гетероциклы, соединенные мостиковыми связями C–C, C–O–C, C–S–C и C–NH–C. Степень конденсированности фрагментов (n) зависит от степени углефикации каменного угля. Так, при степени углефикации 78 %  $n = 2$ , при степени 90 %  $n = 4$ , для антрацита  $n = 12$ . В составе каменных углей установлено также наличие различ-

ных функциональных групп: гидроксильной (спиртовые и фенольные), карбонильной, карбоксильной, серосодержащих групп  $-SR$  и  $-SH$ .

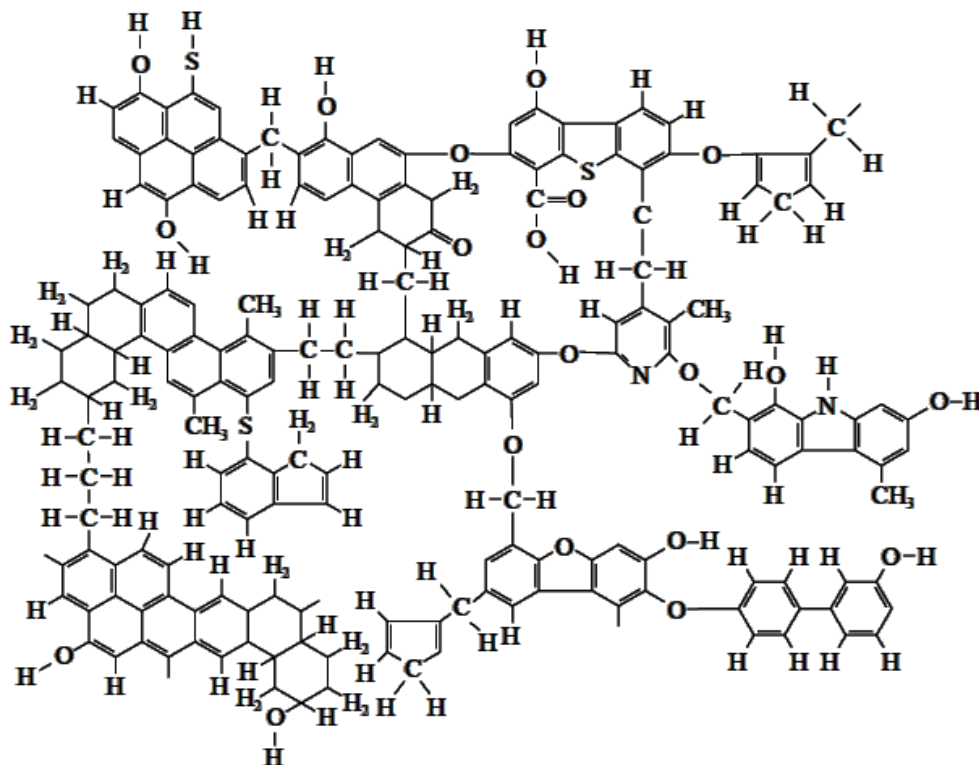


Рис. 5. Фрагмент гипотетической структуры угля [10]

При оценке твердых горючих ископаемых, кроме установления элементного состава, необходимо выполнить технический и петрографический анализы, а также определить спекаемость. Петрографический анализ включает определение петрографического состава и отражательной способности витринита.

Технический анализ включает определение влаги, зольности, выхода летучих веществ, содержание серы, установление теплотворной способности.

Итак, рассмотрим важнейшие характеристики каменных углей, от которых зависят возможность и эффективность их использования.

**Зольность.** Золой называется негорючая часть угля, состоящая из минеральных веществ, содержащихся в ископаемых углях. Высокая зольность снижает теплоту сгорания угля и ухудшает качество получаемого кокса. Зольность каменных углей колеблется от 3 до 30 % и может быть снижена их обогащением. Угли, используемые для коксования, должны иметь зольность не выше 7–7,5 %.

**Влажность.** Общая влажность угля складывается из внешней, образующей капли или пленку на поверхности, и внутренней, выделяемой в процессе коксования. Влага является балластом, удорожает транспор-

тировку угля, затрудняет подготовку его к коксованию, хранение и дозировку, а также повышает расход тепла на коксование и увеличивает время коксования. Влажность углей, используемых для термохимической переработки, не должна превышать 7 %.

*Сернистость.* Сера в каменных углях находится в виде колчеданной, сульфатной и органической. Общее содержание серы колеблется от 0,4 до 8 %. Так в процессе коксования большая часть серы остается в коксе и уголь необходимо десульфировать обогащением.

*Выход летучих веществ.* Летучими веществами каменного угля называются парообразные и газообразные вещества, выделяющиеся из угля при нагревании его без доступа воздуха при определенной фиксированной температуре. Выход летучих веществ зависит от условий образования, химического состава и степени углефикации угля, а также от температуры, скорости нагревания и выдержки при заданной температуре. С увеличением степени углефикации выход летучих веществ уменьшается. Так для торфа он составляет около 70 %, для бурых углей 65–45 %, каменных углей 45–10 %, для антрацита менее 10 %.

*Механические свойства.* Для углей, применяемых в качестве сырья для термохимической переработки, также важны *спекаемость* и *коксуемость*, которые зависят от степени углефикации, выхода летучих веществ, температурного интервала перехода углей в пластическое состояние, степени вязкости в этом состоянии, динамики газовыделения, а также технологии подготовки угольной шихты и режима коксования.

### 3.2. Классификация каменных углей

Существует три типа классификаций твердых горючих ископаемых: генетическая, структурная и технологическая.

*Генетическая* классификация основана на представлениях о составе и свойствах исходного растительного материала, из которого образовались горючие ископаемые, условий его накопления и преобразования.

*Структурная* классификация учитывает строение вещества, в первую очередь основанное на его элементном составе. К основным видам веществ, слагающие твердые горючие ископаемые, относятся битумы, гуминовые кислоты, которые возможно выделить с помощью щелочи, и не выделяемый остаточный продукт.

Независимо от процесса формирования углей, они обладают разными характеристиками и свойствами. При использовании угля для получения энергии или продуктов его пиролиза, полукокса или кокса, смол или газа необходимо иметь критерии для оценки качества углей. С этой целью начали создавать промышленные или технологические классификации.

В основу *технологической классификации* каменных углей положены выход летучих веществ и толщина образующегося при нагревании пластического слоя (табл. 4). В РФ для каждого угольного бассейна принята своя классификация (стандарт), так как при одинаковых классификационных параметрах по спекаемости угли различного происхождения должны давать кокс одинакового качества.

Таблица 4

*Технологическая классификация углей*

Марка угля		Выход летучих веществ, %	Толщина пластического слоя, мм
Наименование	Обозначение		
Длиннопламенный	Д	42	–
Газовый	Г	35	6–15
Жирный	Ж	35–27	13–20
Коксовый	К	27–18	14–20
Отощенный спекающий	ОС	22–14	6–13
Тощий	Т	17–19	–
Антрацит	А	9	–

В Международной классификации угли разделяются на классы по выходу летучих веществ и теплоте сгорания [11]. В зависимости от значения показателей угли имеют трехзначные коды: первая цифра показывает классы углей по возрастающему выходу летучих веществ, а для углей с высоким выходом летучих веществ – по убывающей теплотворной способности, вторая цифра кода означает группу по спекаемости, а третья – подгруппу по коксуемости.

Однако в настоящее время значительно расширено количество показателей, которые используются для оценки углей. Это обусловлено тем, что существенно выросли объем потребления и разнообразие используемых углей, что затруднило их выбор и решение вопроса взаимозаменяемости углей в разных направлениях использования.

Значительная часть ископаемых углей подвергается высокотемпературной (пирогенетической) переработке, то есть является химическим сырьем. Цель такой переработки – получение из угля ценных вторичных продуктов, используемых в качестве топлива и полупродуктов основного органического синтеза.

Из большого числа химических продуктов коксования, идущих для целей органического синтеза, особенно для производства полимеров, наиболее важное значение имеют бензол и его гомологи, нафталин, фенольные продукты и инден-кумароновые смолы.

Все методы переработки ископаемых углей основаны на гетерогенных, в большинстве случаев некаталитических, процессах, протекающих в многофазной системе при высоких температурах. В этих услови-



ях материал угля претерпевает глубокие изменения, приводящие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. По назначению и условиям процессы пирогенетической переработки твердого топлива подразделяются на три типа: пиролиз, газификация и гидрирование (гидрогенизация).

### 3.3. Пиролиз (коксование) угля

Пиролизом или сухой перегонкой называется процесс нагревания углехимического сырья без доступа воздуха с целью получения твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения. Различают низкотемпературный пиролиз или полукоксование и высокотемпературный пиролиз или коксование.

*Полукоксование* проводят при температуре ниже 600 °С (500–580 °С) с целью получения искусственного жидкого и газообразного топлива более транспортабельного и ценного, чем исходное твердое топливо. Сырьем для полукоксования служат низкосортные каменные угли с высоким содержанием золы, бурые угли и горючие сланцы. Наиболее распространено полукоксование горючих сланцев и бурых углей. Для проведения процесса используют аппараты непрерывного действия с внешним или внутренним подводом тепла.

Продуктами полукоксования являются:

- *горючий газ*, используемый в качестве топлива с высокой теплотой сгорания и сырья для органического синтеза;
- *смола* (5–25 %), служащая источником получения моторных топлив, растворителей и мономеров;
- *подсмольная вода*;
- *полукокс* (50–70 % от массы исходного топлива), используемый как местное топливо и добавка к шихте для коксования.

Коксованием называется разновидность сухой перегонки (пиролиза) каменного угля, проводимая при 900–1200 °С с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности.

По масштабам производства, объему и разнообразию производимой продукции процесс коксования занимает первое место среди всех процессов переработки углехимического сырья. Основным продуктом коксохимического производства – искусственное твердое топливо, выход которого составляет до 75 % от массы коксуемого сырья. Кокс необходим в черной и цветной металлургии (металлургический кокс), литейном производстве и химической промышленности.

Современное коксохимическое предприятие – это крупномасштабное комплексное производство, в котором утилизируются и перераба-

тываются все компоненты коксующего сырья. Существует два типа коксохимических предприятий:

- заводы с полным циклом коксохимического производства, размещаемые отдельно от металлургических предприятий;
- коксохимические цеха (производства), входящие в состав металлургических комбинатов, и размещаемые на одной площадке с ними.

Целевое назначение этого процесса состоит в производстве металлургического кокса. Каменный уголь специальных марок (коксующийся уголь) или смесь углей (шихта) нагревают без доступа воздуха примерно до 1000 °С в специальных коксовых печах.

Процесс коксования осуществляют периодическим, полунепрерывным и непрерывным методами. Периодический метод коксования в коксовых кубах и полунепрерывный – в коксовых керамических печах в настоящее время применяют крайне редко. Чаще всего используют полунепрерывный метод коксования в необогреваемых камерах и непрерывный.

Коксовый газ, выходящий из печи, содержит пары летучих органических соединений, воды, аммиака и т. д. Дальнейшая переработка газа состоит в конденсации малолетучих веществ и улавливании аммиака, пиридиновых оснований и несконденсировавшихся соединений (рис. 6).

Летучие продукты коксования (*прямой коксовый газ – ПКГ*) из печи 1 проходят первичное охлаждение (до 85–90 °С) в газосборной трубе 2, где происходит частичная конденсация за счет испарения аммиачной воды. Далее коксовый газ охлаждается до 30–35 °С в холодильнике 3, где конденсируется дополнительное количество смолы. Выходящий газ содержит смоляной туман, который отделяется в электрофильтре 4, затем газ транспортируется газодувкой 5 на последующие операции.

Конденсат из газосборной трубы 2, холодильника 3 и электрофильтра 4 разделяют в сепараторе 6 на органический и водный слой. Первый представляет собой *каменноугольную смолу (КУС)*, содержащую более высококипящие органические вещества и направляемую на переработку в смолоперегонный цех. Водный слой (аммиачная вода) частично возвращают в газосборную трубу для первичного охлаждения продуктов коксования, а остальное поступает на установку 7 для улавливания аммиака и пиридиновых оснований, сюда также поступает газовая фракция после электрофильтра. Установка 7 состоит из испарителя аммиака, сатуратора для поглощения азотистых оснований серной кислотой, кристаллизатора сульфата аммония и аппарата для выделения пиридиновых оснований из их сульфатов.

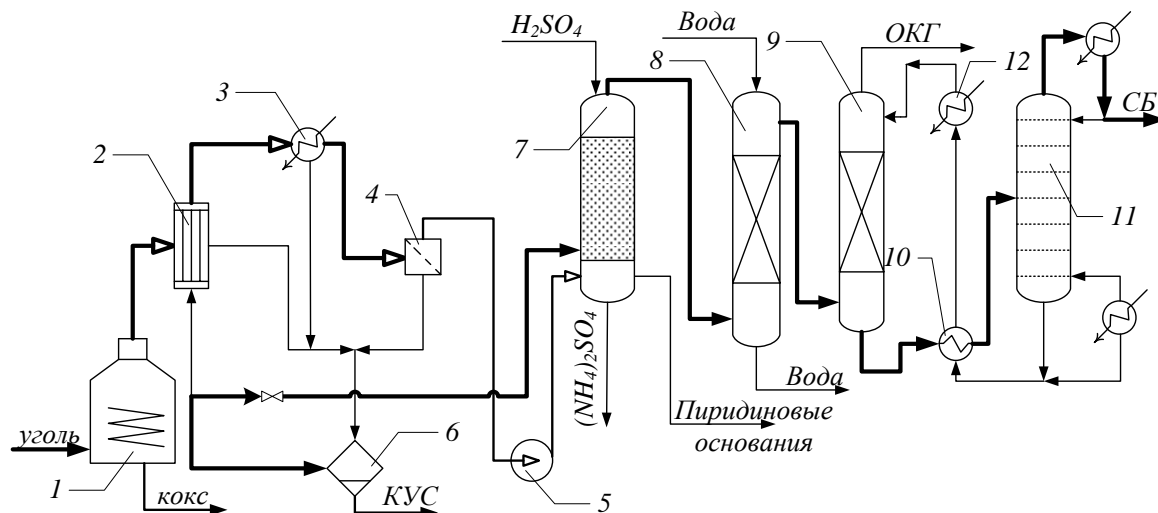


Рис. 6. Общая схема коксохимического производства:

1 – коксовая печь; 2 – газосборная труба; 3, 8, 12 – холодильники; 4 – электрофильтр; 5 – газодувка; 6 – сепаратор; 7 – установка для улавливания аммиака и пиридиновых оснований; 9 – абсорбер; 10 – теплообменник; 11 – десорбер

Газ после установки 7 еще содержит пары летучих органических соединений (бензол, толуол). Для их улавливания газ охлаждают водой в холодильнике непосредственного смешения 8 и далее в абсорбере 9 выделяют поглотительным маслом. Очищенный в абсорбере 9 газ – обратный коксовый газ (ОКГ) – частично используют для обогрева коксовых печей.

Насыщенное поглотительное масло подогревается в теплообменнике 10 и поступает в десорбер 11. Там происходит ректификация, в результате которой отгоняется смесь легких ароматических соединений (сырой бензол СБ). Поглотительное масло далее охлаждается и вновь используется для абсорбции фракции СБ из коксового газа.

Коксование сопровождается глубокими химическими превращениями органической массы углей, при которых, как и в процессах термического расщепления нефтепродуктов, образуются кокс, жидкие продукты коксования и газ. Уголь беднее водородом, чем нефть, и поэтому выход кокса очень велик (75–80 %), а выход жидких продуктов незначителен (4–5 %).

Последовательность процессов, протекающих в шихте при повышении температуры в печи может быть представлена в следующем виде:

- |            |  |
|------------|--|
| 250 °С     | – отщепление $H_2O$ , $CO$ , $CO_2$ , $H_2$ ;            |
| 300 °С     | – начало выделения КУС, выделение пирогенетической воды; |
| 350–500 °С | – пластификация угольной шихты;                          |

- 500–550 °С – разложение органической части угля с выделением первичного газа и паров первичной смолы, спекание твердого остатка с образованием полукокса;
- 600–700 °С – разложение полукокса и полное выделение летучих веществ;
- 700 °С – упрочнение твердой массы и образование кокса.

Химические превращения при коксовании могут быть сведены к реакциям двух типов: первичным и вторичным.

К *первичным* реакциям, протекающим в шихте при ее нагревании, относятся:

- реакции деструкции сложных молекул;
- реакции фенолизации;
- реакции карбонизации органической части угля;
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных;
- карбоксильной и метоксильной ОСН<sub>3</sub> групп.

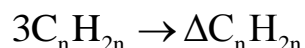
В процессе первичных превращений из угольной шихты выделяются первичный газ и пары первичной смолы и образуется кокс.

К *вторичным* реакциям, которые протекают при контакте выделившегося первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи, относятся:

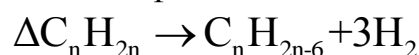
- реакции крекинга алканов



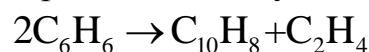
- реакции полимеризации алкенов:



- реакции дегидрогенизации нафтендов:



- реакции конденсации ароматических углеводородов, например:



- реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукокс и кокс.

Продуктом вторичных превращений является сложная смесь газообразных и парообразных при температуре коксования веществ различной природы – прямой коксовый газ (ПКГ).

Летучие продукты, выделяющиеся при коксовании и образующие ПКГ составляют до 15 % от массы коксуемой шихты, или около 300 нм<sup>3</sup> на тонну шихты. В состав ПКГ входят пирогенетическая вода, смесь высококипящих многоядерных и гетероциклических соединений – каменноугольная смола, ароматические углеводороды ряда бензола,

нафталин, аммиак, соединения циана, сернистые соединения и образующиеся после их отделения обратный коксовый газ, водород, метан, оксиды углерода (II) и (IV) и газообразные углеводороды различной природы. В ПКГ содержатся также в незначительных количествах сероуглерод  $CS_2$ , сероксид углерода  $COS$ , тиофен  $C_4H_4S$  и его гомологи, пиридин  $C_5H_5N$  и пиридиновые основания.

В цехе улавливания и разделения из ПКГ извлекаются основные компоненты не в виде индивидуальных химических соединений, а в виде их смесей: *каменноугольной смолы (КУС)* и *сырого бензола (СБ)*. Все соединения аммиака и свободный аммиак перерабатываются при этом в *сульфат аммония* (см. рис. 5).

Выход продуктов коксования зависит от степени углефикации, насыпной плотности, выхода летучих и влажности угольной шихты, конструкции печей, режима коксования (температуры) и других факторов. В частности выход КУС и СБ выше для углей с большим выходом летучих веществ, то есть марок «Г» и «Ж». Этим, помимо качества кокса, объясняется использование при составлении угольной шихты углей именно этих марок.

*Сырой бензол (СБ)* представляет собой смесь ароматических углеводородов с температурой кипения до  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , получается в количестве 0,7–0,8 % от веса коксуемого угля. Фракция СБ извлекается из ПКГ абсорбцией высококипящими растворителями с последующей его отгонкой. В качестве подобных сорбентов используется соляровое масло ( $t_k = 300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ ) или фракция КУС ( $t_k = 230\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

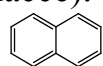
Цель дальнейшей переработки сырого бензина – получение индивидуальных ароматических углеводородов путем разделения смеси составляющих СБ веществ на отдельные компоненты. В основном это бензол (65–70 %), толуол (12–18 %) и ксилол (3–4 %) – так называемая фракция БТК.

Важнейшей операцией при переработке СБ является очистка фракции БТК. Она проводится для удаления из фракции непредельных и сернистых соединений, которые могут вызвать нестабильность полученных продуктов и отравление катализатора, если они используются в качестве сырья для последующей переработки. Для очистки фракции БТК используют сернокислотный метод и метод каталитической гидроочистки.

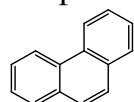
*Каменноугольная смола (КУС)* – вязкая черная жидкость с характерным фенольным запахом, продукт коксования каменных углей (выход 3,5 % от массы угольной шихты). Термодинамически неустойчивая дисперсная система олигомеров, индивидуальных веществ, их ассоциа-

тов и молекулярных кристаллов. Плотность – 1,17–1,20 г/см<sup>3</sup>, низшая теплота сгорания – 35,6–39,0 МДж/кг; ПДК в воздухе рабочей зоны 15–10<sup>4</sup> мг/м<sup>3</sup>.

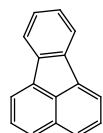
В состав КУС входит около 10 тыс. соединений, из которых выделено и идентифицировано более 480 (до 50 % от общей массы). Одну треть массы КУС составляют следующие соединения (содержание в % по массе):



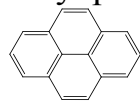
Нафталин.....8–12



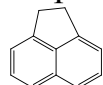
Фенантрен.....4–5



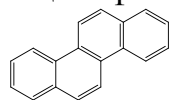
Флуорантен.....1,6–3



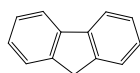
Пирен.....1–2



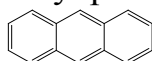
Аценафтен.....1–2



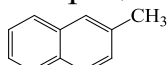
Хризен.....1–2



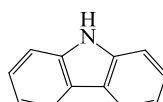
Флуорен.....1–1,8



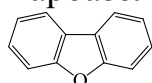
Антрацен.....1–1,8



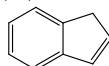
2-Метилнафталин.....1,2–1,8



Карбазол.....1,2–1,5

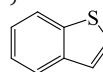


Дибензофуран.....1,1–1,2

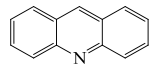


Инден.....1–1,2

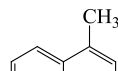
Ряд других компонентов составляют еще примерно 5 % от массы КУС, а именно:



Тионафтен



Акридин



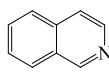
1-Метилнафталин



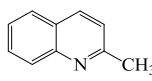
Фенол



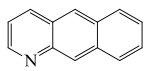
*m*-Крезол



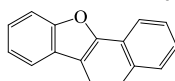
Изохинолин



Хинальдин



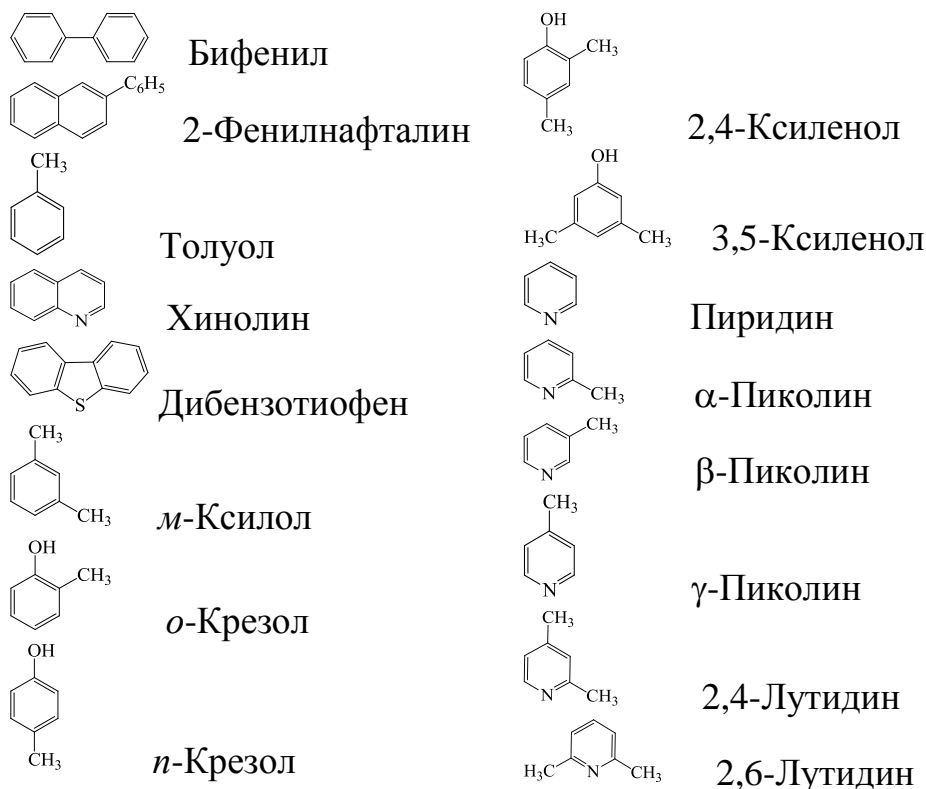
7,8-Бензохинолин



Бензонафтофуран



Индол



Выход и состав КУС зависят от состава угольной шихты и условий ее коксования. С углублением степени пиролиза первичных продуктов коксования возрастают плотность КУС, содержание в ней нафталина, нерастворимых в толуоле и хинолине веществ, увеличивается выход *пека каменноугольного*. Наряду с этим снижаются выходы фенолов, низкокипящих масел, метилнафталинов и других углеводородов.

КУС содержит эмульгированную воду, которая конденсируется вместе с ней из *коксового газа*. В воде растворены соли аммония, такие как  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , а также  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т. д. В КУС имеются также нерастворимые в ней углеродистые вещества – фусы, представляющие собой основную часть зольного остатка. Перед переработкой КУС из нее необходимо удалить воду и растворенные соли, вызывающие коррозию оборудования, а также фусы, повышающие зольность пека и загрязняющие аппаратуру. Это достигается отстаиванием КУС в специальных хранилищах или центрифугированием.

Переработка КУС состоит в разделении ее на фракции ректификацией с последующей кристаллизацией, экстракцией и повторной ректификацией полученных фракций. Процесс осуществляют на установках непрерывного действия с подогревом КУС до 380–400 °С в трубчатых печах высокой производительности (100–200 тыс. т/год) и разделением на фракции в мощных ректификационных колоннах. В промышленности применяют следующие основные системы переработки КУС:

- одноколонные и двухколонные атмосферные с однократным испарением сырья;
- многоколонные атмосферно-вакуумные с многократным подводом теплоты в нижней части колонн от так называемых донных продуктов, циркулирующих через трубчатые печи (рис. 7).

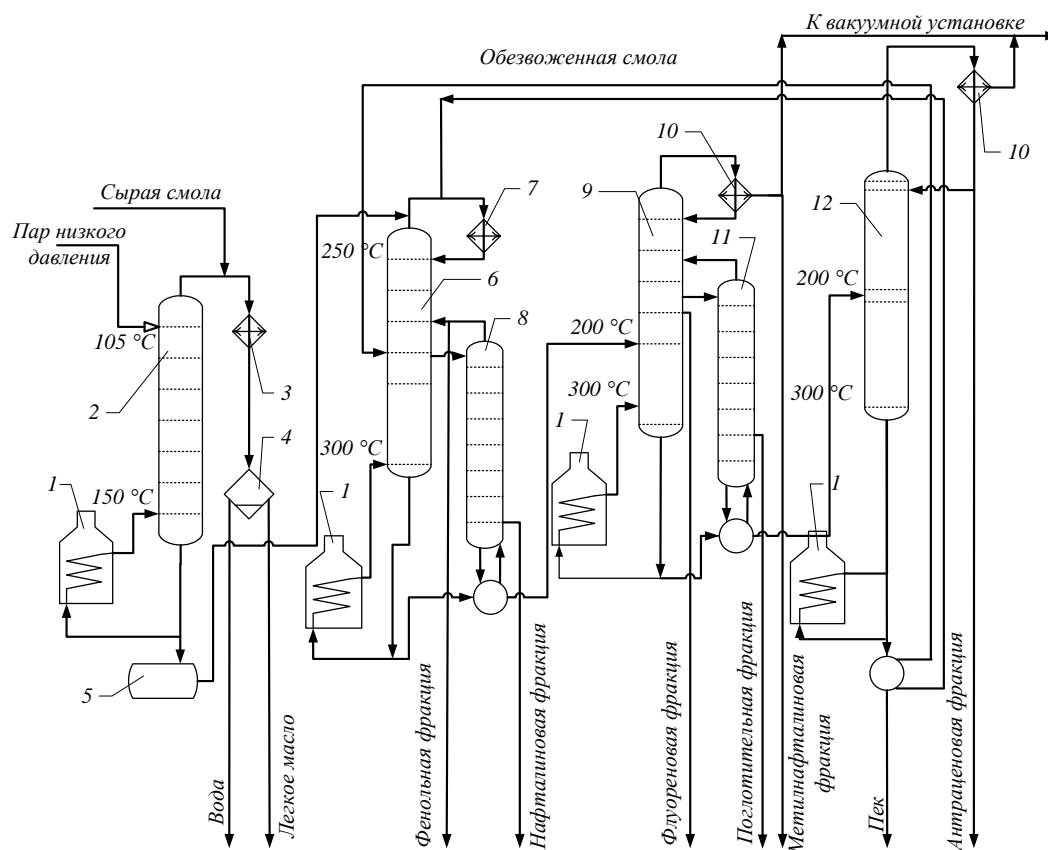


Рис. 7. Многоколонная атмосферно-вакуумная ректификация каменноугольной смолы:

1 – трубчатые печи; 2 – колонна для обезвоживания смол; 3 – холодильник; 4 – сепаратор; 5 – хранилище смол; 6, 8, 9, 11, 12 – колонны для фенольной, нафталиновой, метилнафталиновой, поглотительной и антраценовой фракций, соответственно; 7 – конденсатор; 10 – конденсатор-парогенератор

Из всех содержащихся в КУС индивидуальных веществ наибольший интерес представляет нафталин. Поэтому при ректификации КУС необходимо обеспечить возможно более полное его выделение при одновременном получении остальных продуктов высокого качества, особенно электродного пека и поглотительного масла.

Фракции, выделенные при ректификации КУС, за исключением пека, являющегося товарным продуктом, подвергаются дальнейшей переработке. Выход фракций КУС приведен в табл. 5.



Таблица 5

*Выход фракций каменноугольной смолы*

Фракция	Пределы выкипания, °С	Выход, % на безводную смолу
Легкая	до 170	0,4–0,5
Фенольная	170–200	2–6
Нафталиновая	200–240	8–12
Поглотительная	240–270	5–9
Антраценовая	270–350	21–24
Пек	>350	55–60

Во фракциях, выкипающих до 350 °С, присутствуют во основном соединения, содержащие два и три цикла: углеводороды, азотистые основания и фенолы. В неперегоняющемся остатке – пеке – присутствуют более конденсированные ароматические соединения.

Название фракций указывает на преобладание определенного соединения. Легкая фракция (легкое масло) по составу подобна сырому бензолу, поэтому их перерабатывают совместно. Фенольная фракция содержит главным образом фенолы, нафталин, гомологи бензола, а также пиридиновые и хинолиновые основания и др. После экстракции фенолов и оснований нейтральную часть фенольной фракции ректифицируют, выделяя фенольное масло, или тяжелый сольвент, и некоторую часть нафталиновой фракции. Последнюю объединяют с основной нафталиновой фракцией (кроме нафталина содержит метилнафталины, тионафтен, индол, крезолы, ксиленолы, основания), промывают растворами кислот и щелочей для удаления фенолов и оснований и направляют на производство нафталина. Для его выделения очищенную фракцию подвергают кристаллизации при охлаждении с последующим горячим прессованием, очисткой и повторной ректификацией. Выход кристаллического прессованного нафталина 5–8 % от массы КУС.

Поглотительная фракция содержит преимущественно нафталин и его метильные гомологи, аценафтен, флуорен, дибензофуран, индол, дифенил, хинолин и его производные, фенолы, сернистые и непредельные соединения, а также до 20 % неидентифицированных углеводородов. Для извлечения фенолов и хинолиновых оснований эту фракцию обрабатывают растворами щелочей и кислот и применяют затем в виде поглотительного масла с целью улавливания бензола из коксового газа.

Антраценовые фракции, состоящие в основном из фенантрена, антрацена, карбазола, пирена и др. многоядерных углеводородов, кристаллизуют с выделением смеси антраценового масла и сырого антрацена, который используют для получения антрацена, фенантрена и карбазола, а также технического углерода (сажи), дубителей и красителей.

КУС – важный источник сырья для химической промышленности и других отраслей (цветной металлургии, сельского хозяйства, железнодорожного транспорта, дорожного строительства). На базе использования продуктов переработки КУС и сырого бензола в конце XIX века возникла одна из ведущих отраслей промышленности – основной органический синтез. КУС и сейчас сохраняет свое значение как сырье для производства нафталина, крезолов и антрацена, пека и пекового кокса, масел для пропитки древесины, получения технического углерода, пестицидов и т. п. Более 50 индивидуальных веществ КУС (ароматические углеводороды, гетероциклические соединения и др.) используют для тонкого органического синтеза.

### 3.4. Гидрирование угля

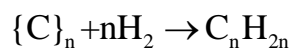
Гидрированием (гидрогенизацией) называется процесс превращения органической части углехимического сырья в жидкие продукты, обогащенные водородом.

В результате гидрогенизации всех видов твердого топлива образуется жидкий продукт, содержащий изоалканы и нафтены, используемый в качестве сырья для каталитического риформинга и гидрокрекинга, а также как котельное топливо и газ.

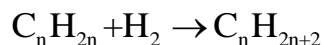
Проблема гидрирования твердого топлива возникла в связи с возросшим потреблением нефти и необходимостью эффективно использовать низкокалорийные и высокосольные ископаемые угли, представляющие сложности при их сжигании. В промышленном масштабе гидрирование твердого топлива впервые было организовано в 30-х годах XX века в Германии и получило развитие в связи с необходимостью использовать для производства моторных топлив тяжелых смолистых нефтей с высоким содержанием серы. В настоящее время в различных странах работают установки деструктивной дегидрогенизации топлив производительностью от 200 до 1600 т/сутки.

Гидрирование твердого топлива представляет деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400–560 °С под давлением водорода 20–70 МПа. В этих условиях происходит разрыв межмолекулярных и межатомных (валентных) связей в органической массе топлива и протекают реакции:

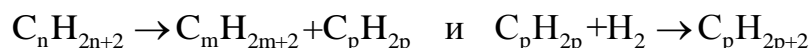
– деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля:



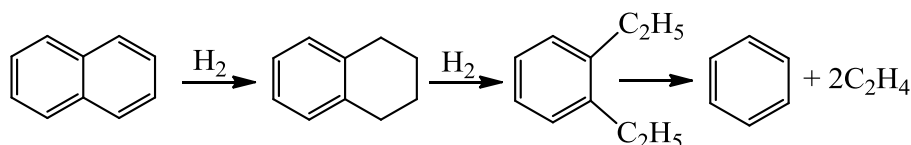
– гидрирования образовавшихся алкенов:



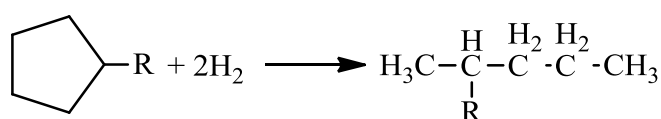
– деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы:



– гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием:



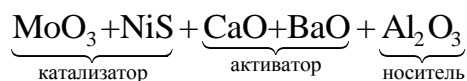
– раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов:



и другие.

Так как процесс гидрогенизации протекает в избытке водорода, то реакции полимеризации и поликонденсации первичных продуктов деструкции подавляются и при достаточно высоком отношении водород/углерод продукты уплотнения почти не образуются.

Процесс гидрогенизации является каталитическим. В качестве катализаторов используют контактные массы на основе соединений молибдена, никеля или железа с различными активаторами, например:



Также могут использоваться Co/Mo, Ni/Mo или Ni/W на оксиде кремния и/или алюминия. Основная задача в данном процессе – это взаимодействие катализатора с твердыми частицами угля. Эта проблема решается двумя способами. Во-первых, уголь вводят в горячий высокоароматичный растворитель в качестве суспензии, где он частично растворяется и взаимодействует с поверхностью катализатора. Второй способ заключается в частичном гидрировании растворителя (например, нафталина), который, в свою очередь, реагируя с молекулой угля, отдает свой протон. Подобный процесс приведен на рис. 8.

Уголь образует суспензию в 1 с растворителем (тяжелым нефтяным остатком), смешивается с водородом, подогревается в 2 и поступает реактор 3 кипящего слоя, заполненный катализатором. После реактора из продуктов отделяют водород в сепараторе 4 и возвращают его в процесс, а жидкие продукты разделяют ректификацией, при этом тяжелый остаток поступает опять в процесс в качестве растворителя. Остаток по-

сле ректификации поступает на установку коксования, где получают жидкие продукты и кокс, идущий на газификацию для получения водорода. Растворитель регенерируют в реакторе 7, обогащая его водородом, и далее поступает в 1 для получения суспензии.

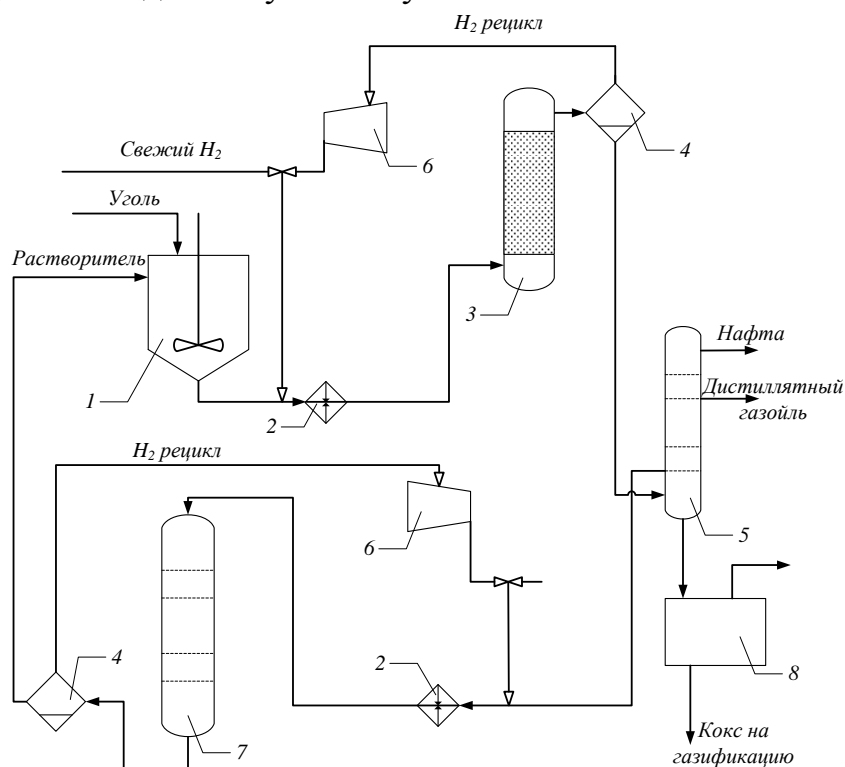


Рис. 8. Схема процесса фирмы Еххон с использованием растворителя для прямого гидрирования угля [12]:

1 – емкость для образования суспензии; 2 – подогреватель; 3 – реактор кипящего слоя; 4 – сепаратор; 5 – вакуумная ректификационная колонна; 6 – компрессор; 7 – реактор с орошаемым слоем; 8 – установка коксования

### 3.5. Газификация угля

Газификацией твердого топлива (ГТТ) называется процесс превращения органической части топлива в горючие газы при высокотемпературном (1000–2000 °С) нагреве с окислителем. Метод является источником получения беззольного газообразного топлива и различных технологических газов для химической промышленности. Газификация угля была первым способом получения синтез-газа, однако затем вытеснена более экономически выгодным процессом каталитической конверсии углеводородов.

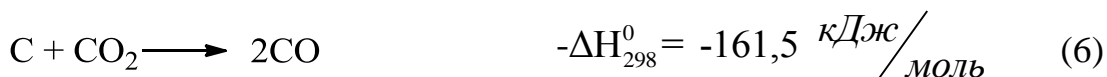
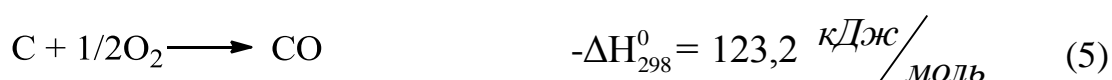
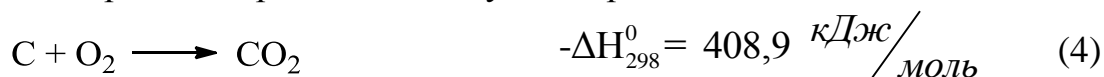
Он стал универсальным процессом переработки топлива, так как позволяет получать заданного состава, использовать процесс в установках различной мощности. Реакторы, в которых осуществляется процесс

ГТТ, называются газогенераторами; а газы, полученные ГТТ – генераторными.

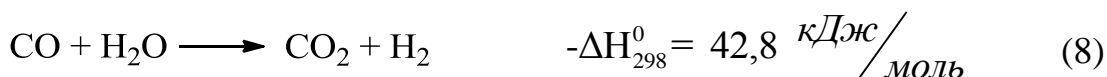
Процесс газификации представляет собой негетерогенный некаталитический процесс. Он включает последовательные стадии диффузии газообразного окислителя, массопередачи и химических реакций неполного окисления. В качестве окислителей при ГТТ используются воздух (воздушное дутье), кислород (кислородное дутье), водяной пар (паровое дутье), а также их смеси.

Природа протекающих при этом реакций, а следовательно, состав соответствующего генераторного газа, зависят от типа окислителя.

Совокупность процессов, протекающих в ходе газификации твёрдых горючих ископаемых – пиролиз, полное окисление – называют *конверсией*. При этом протекают следующие реакции:



Кроме того, происходит конверсия оксида углерода водяным паром по реакции:



Получение синтез-газа из угля основано на взаимодействии с ним водяного пара по обратимой эндотермической реакции (7).

Ее равновесие смещается вправо при 1000–1100 °С, когда достаточно высокой является и скорость реакции. При подаче только пара уголь постепенно охлаждается, поэтому раньше процесс проводили с чередованием стадий парового дутья и разогрева угля путем его частичного сжигания при воздушном дутье. Позже стали применять непрерывный способ с паро-кислородным дутьем, когда в газогенераторе одновременно протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс процесса.

Первоначально газификацию угля проводили при давлении, близком к атмосферному, что не обеспечивало высокой производительности установок. Позже по тем же причинам, как и при конверсии углеводородов, перешли к газификации при 2–3 МПа.

Существует несколько способов проведения процесса газификации сырья: кускового – в плотном слое, мелкозернистого – в «кипящем слое», пылевидного и жидкого – в факеле.

Газогенератор обычно представляет собой шахту, внутренние стенки которой выложены огнеупорным материалом. Сверху этой шахты загружается топливо, а снизу подаётся дутьё. Слой топлива поддерживается колосниковой решёткой. Процессы образования газов в слое топлива газогенератора показаны на рис. 9.

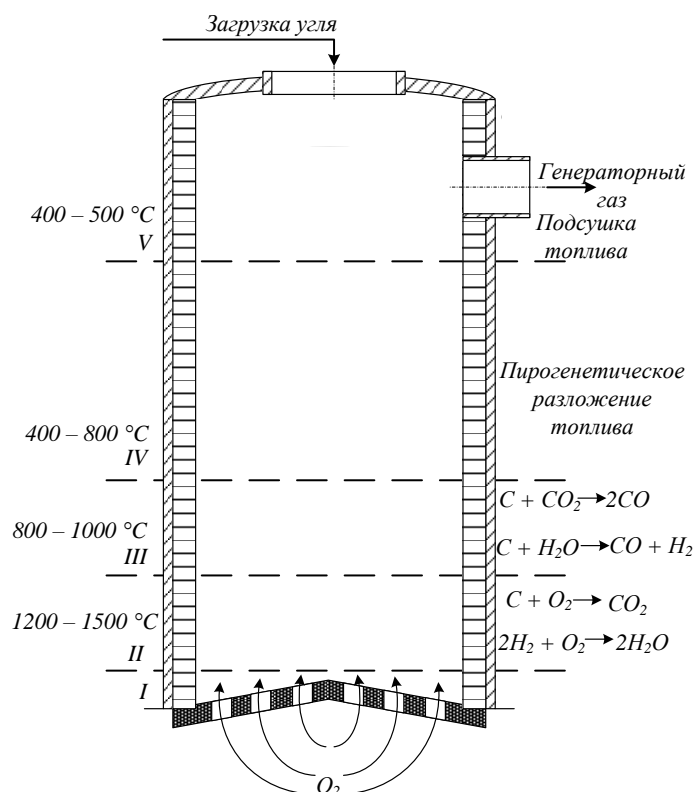


Рис. 9. Схема прямого процесса образования газа в газогенераторе

Подаваемое в газогенератор дутьё вначале проходит через зону золы и шлака *I*, где оно немного подогревается, а далее поступает в раскалённый слой топлива (окислительная зона, или зона горения *II*), где кислород дутья вступает в реакцию с горючими элементами топлива. Образовавшиеся продукты горения, поднимаясь вверх по газогенератору и встречаясь с раскалённым топливом (зона газификации *III*), восстанавливаются до окиси углерода и водорода. При дальнейшем движении вверх сильно нагретых продуктов восстановления происходит термическое разложение топлива (зона разложения топлива *IV*) и продукты восстановления обогащаются продуктами разложения (газами, смоляными и водяными парами). В результате разложения топлива образуются вначале полукокс, а затем и кокс, на поверхности которых при их опуска-

нии вниз происходит восстановление продуктов горения (зона *III*). При опускании ещё ниже происходит горение кокса (зона *II*). В верхней части газогенератора происходит сушка топлива теплом поднимающихся газов и паров.

Синтез-газ выходит из газогенераторов при 700–800 °С, проходит системы утилизации тепла, очистки от смол, сернистых соединений и CO<sub>2</sub>; после этого его направляют потребителю.

Недостатками газификации угля по сравнению с конверсией углеводородов являются большие капиталовложения на стадиях измельчения и транспортирования угля и более сложная система очистки газа. В настоящее время разрабатываются агрегаты большой мощности с комплексной энерготехнологической системой переработки продуктов и утилизации тепла.

Во всех случаях экономически и технологически целесообразно использовать для газификации низкосортное твердое топливо – торф, бурые угли, сланцы, полукокс, отходы лесоразработок и др.

До 50-х годов прошлого столетия метод газификации каменного угля использовался для получения синтез-газа. Однако позднее данный метод был вытеснен методами, основанными на использовании природного газа и нефти.

Дефицит углей для коксования, потребность в дешевом сырье для получения новых химических продуктов и развитие в связи с этим методов комплексного использования сырья, наконец, исключительно крупные масштабы производств по переработке топлива вызвали острую необходимость в совершенствовании коксохимического и других производств по переработке твердого топлива. Интенсификация и сокращение времени процесса коксования возможны за счет усовершенствования конструкций коксовых камер, повышения теплопроводности материалов печи и автоматизации процесса.

Для утилизации всех компонентов и получения продуктов многоцелевого назначения необходимо повышение комплексности переработки углей и других видов твердого топлива. Так, например, при комплексной безотходной переработке торфа из 1 т сухого сырья можно получить (кг): гуминовых веществ – 450–800, красителей – 350–450, целлюлозы – 150–200, битумов – 50–100, воска – 40–50, «парафина» – 20–30, этилового спирта – до 45, уксусной кислоты – до 15, щавелевой кислоты – до 200, кормовых дрожжей – 200–220, дегтя – 80–100, дубильных веществ – до 50 и ряд др. химических веществ [8].

## 4. ГАЗООБРАЗНОЕ СЫРЬЕ

По происхождению подразделяется на природное (ископаемое) и синтетическое. К природному газообразному сырью относят:

- собственно природные газы, месторождения которых не связаны с месторождениями нефти;
- попутные газы, которые растворены в нефти или находятся над скоплениями ее в виде «газовой шапки», то есть газы, месторождения которых генетически связаны с месторождениями нефти;
- газы газоконденсатных месторождений, обогащенные жидкими легкокипящими углеводородами, которые отделяются от газа при снижении давления в виде жидкой фазы – конденсата.

К синтетическому газообразному сырью относятся разнообразные горючие газы, полученные при переработке твердого и жидкого топлива: газы нефтепереработки, генераторные газы, обратный коксовый газ и др.

### 4.1. Характеристика газообразного сырья

Состав газообразного сырья зависит от его природы, происхождения и способа получения. Природные газы состоят преимущественно из метана с незначительным содержанием других низших алканов, оксидов углерода и азота. В попутных газах содержится значительное количество алканов от этана до пентана и выше, при относительно низком содержании метана. Газы газоконденсатных месторождений по составу занимают промежуточное место. Во всех углеводородных газах природного происхождения содержатся в различных количествах азот, оксид углерода (IV), сероводород, аргон и гелий.

Таблица 6

*Состав газов природного происхождения (% об.)*

Вид газа	СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub> и выше	СО <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , He
Природный	98,9	0,3	0,2	0,1	–	0,5
Попутный	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–
Газоконденсатных месторождений	84,7	4,6	1,6	0,8	1,9	6,4

Для транспортировки газообразного природного топлива используются газопроводы диаметром до 1 м, по которым газ под давлением 7 МПа перемещается со скоростью до 500 метров в минуту.

По сравнению с твердым газообразное сырье имеет ряд преимуществ. К ним относят:



- образование гомогенных систем с воздухом и, как следствие, малый избыток воздуха и минимальные потери теплоты с продуктами горения;
- легкость воспламенения;
- возможность предварительного нагрева и получение высокой температуры пламени;
- отсутствие золы и шлака при горении и простота конструкции топki;
- отсутствие дыма и малое содержание  $SO_2$  в продуктах горения, что улучшает экологическую обстановку в зоне ТЭЦ;
- удобство и дешевизна транспортировки.

#### **4.2. Промысловая подготовка газа**

Природный и попутный газ имеют различный углеводородный состав, но могут содержать капельную влагу, сероводород, азот, углекислый газ и другие газы. Влага, образуя с углеводородами газогидраты, снижает пропускную способность трубопроводов, сероводород и диоксид углерода вызывают интенсивную коррозию оборудования, труб и арматуры. Тем самым задачей промышленной подготовки газа является его очистка от механических примесей, тяжелых углеводородов, паров воды, сероводорода и диоксида углерода [13].

*Очистка газа от механических примесей* осуществляется в масляных или в циклонных пылеуловителях. В масляных пылеуловителях лабиринтом перегородок задается такая траектория движения газа, при которой взвешенные частицы выпадают в масло и обволакиваются им.

В циклонных пылеуловителях, проходя через батарею циклонов, газ очищается от влаги и механических примесей. Под действием центробежной силы твердые и жидкие частицы отбрасываются к периферии, затормаживаются стенкой циклона и выпадают в нижнюю часть аппарата. Очищенный газ, изменяя направление движения, попадает в верхнюю часть аппарата, откуда выводится через патрубок. В товарном газе содержание механических примесей не должно превышать  $0,05 \text{ мг/м}^3$ .

*Осушка газа* осуществляется с использованием следующих процессов: охлаждение, абсорбция и адсорбция.

При больших значениях пластового давления газ охлаждают посредством дросселирования. При этом температура газа достигает точки росы, а пары воды конденсируются.

Абсорбционная осушка осуществляется с помощью диэтиленгликоля (ДЭГ). Газ поступает в абсорбер снизу и поднимется вверх, проходя через систему тарелок. Навстречу газу стекает раствор ДЭГ, который

поглощает пары воды. В верхней скрубберной секции газ освобождается от захваченных капель раствора и выходит из аппарата.

При адсорбционной осушке (рис. 10) влажный газ поступает в адсорбер 1, где проходит снизу вверх через слой адсорбента, поглощающего пары воды, и выводится из аппарата. Примерно через 15 ч влажный газ направляют в адсорбер 2, а адсорбер 1 ставят на регенерацию. Для этого через регулятор давления 3 из газовой сети отбирается сухой газ и в подогревателе 7 нагревается до 200 °С. Далее газ подается в адсорбер 1. Сконденсировавшаяся вода собирается в емкости 5. Процесс регенерации адсорбента продолжается около 7 ч. В качестве адсорбентов используются бокситы, цеолиты, силикагель, хлористый кальций.

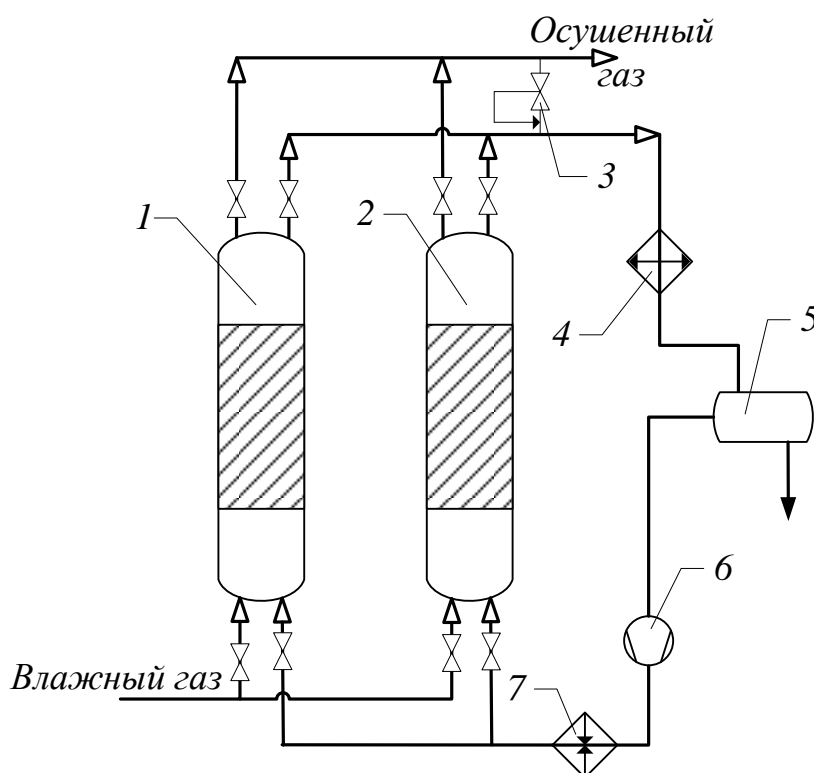


Рис. 10. Принципиальная схема осушки газа методом адсорбции:  
1, 2 – адсорберы; 3 – регулятор давления; 4 – холодильник; 5 – емкость;  
6 – газодувка; 7 – подогреватель газа

Очистка газа от сероводорода осуществляется методами абсорбции и адсорбции. Очистка методом адсорбции аналогична схеме осушки газа. В качестве адсорбента используют гидрат оксида железа и активированный уголь.

Очистка методом абсорбции осуществляется при противотоке очищаемого газа и раствора адсорбента. В качестве жидкого поглотителя сероводорода используются водные растворы этаноламинов. Эти абсорбенты вступают в химическую реакцию с сероводородом. Очищен-

ный газ выводится из абсорбера через скрубберную секцию. Далее абсорбент регенерируется в выпарной колонне и вновь используется. Из полученного сероводорода вырабатывают серу.

Очистка от углекислого газа осуществляется в реакторе, заполненном железными кольцами, орошаемые водой под давлением. Выделяемый из воды углекислый газ используется для производства соды и сухого льда.

### 4.3. Процессы переработки природного и попутных газов

Природный и попутный газы являются главным источником низших парафинов ( $C_1-C_5$ ), из которых в качестве сырья для органического синтеза больше всего используют метан, *n*- и изобутан. Значительно меньше применяют изопентан, этан и особенно пропан. Для этого газообразное сырье предварительно разделяют на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки фракции. Суть предварительной переработки газа заключается в отделении фракций  $C_{2+}$  от метана, кислых (сероводород) и инертных (азот) газов, а также воды и механических примесей. Процессы выделения ценных фракций из попутного газа основаны на двух принципах.

Первый реализуется на установках *низкотемпературной конденсации* (НТК), где газы разделяются по температурам сжижения. Например, метан при атмосферном давлении переходит в жидкое состояние при  $-161,6$  °С, этан – при  $-88,6$  °С. Пропан сжижается при  $-42$  °С, бутан – при  $-0,5$  °С. То есть если газовую смесь охладить, из нее начнет конденсироваться жидкость, содержащая *пропан, бутан* и более тяжелые компоненты, а в газообразном состоянии останутся *метан* и *этан*. Жидкая продукция установок НТК носит название *широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ)*, так как представляет собой смесь веществ с числом атомов углерода два и больше (фракция  $C_{2+}$ ), а газообразная часть (метан и часть этана) называется *сухой отбензиненный газ (СОГ)* – он направляется в газотранспортную систему ОАО «Газпром».

Второй принцип реализуется на установках *низкотемпературной абсорбции* (НТА) и заключается в различии растворимости газов в жидкостях. Колонны НТА могут быть наполнены, например, циркулирующим жидким пропаном, а через него пузырьками проходит исходный газ – барботируется, или, по-простому, «пробулькивает». При этом целевые компоненты растворяются в жидком пропане, а метан и этан – компоненты сухого газа – проходят без поглощения. Таким образом, после серии циклов жидкий пропан обогащается «жирными» компонентами, после чего в качестве *ШФЛУ* используется как товарная продукция. В ряде случаев в качестве жидкого абсорбента применяют углево-

дороды. Тогда для разделяющего оборудования применяется не совсем удачный, но исторически устоявшийся термин *маслоабсорбционная установка* (МАУ).

1. Низкотемпературная конденсация, при которой газ в результате охлаждения превращается в двухфазную систему, механически затем разделяемую на жидкость и газ.
2. Абсорбция, при которой отдельные компоненты газа извлекаются из него при охлаждении жидкими углеводородами с последующей десорбцией полученных растворов в отпарной колонне-десорбере.
3. Низкотемпературная ректификация, при которой предварительно охлажденный газ в смеси с образовавшимся при этом конденсатом разделяется под давлением в ректификационной колонне.

Газовые и газоконденсатные месторождения также поставляют в нефтехимию ценное сырье. В природном газе помимо метана, который является основным компонентом (обычно 82–98 %), содержится также и некоторое количество других углеводородов. В этом смысле природный газ менее богат *фракциями*  $C_{2+}$ , чем попутный газ нефтяных месторождений, но и сами объемы добычи природного газа выше, а это означает его высокую важность для нефтехимии. Например, содержание *этана* в природном газе колеблется от 4 до 8 %, *пропана* – до 3 %, *бутана* – до 2,5 %. Пока единственной причиной, по которой в России фракции  $C_{2+}$  выделяют из природного газа, являются технические требования к содержанию этих компонентов для приема на транспортировку по газотранспортной системе ОАО «Газпром». Иными словами, содержание «жирных» компонентов снижают до требований техусловий, после чего газ отправляется на использование. Транспортировать «жирный» газ особого смысла нет, ведь из трубопроводов он все равно попадает на сжигание. Кроме того, из-за давления в газопроводах «жирные» компоненты газа начинают конденсироваться и скапливаться на дне, что влечет за собой дополнительные затраты на эксплуатацию труб и работу нагнетательных агрегатов.

Целенаправленно ценные компоненты газа извлекают в том случае, если газ содержит большое их количество, что экономически оправдывает его качественную переработку. Например, газ Оренбургского газоконденсатного месторождения богат этаном и гелием, поэтому эти компоненты (наряду с некоторыми другими) целенаправленно выделяются на мощном газоперерабатывающем комплексе «Газпрома» в Оренбургской области, в состав которого также входит Оренбургский гелиевый завод – главный в стране производитель этана для нефтехимии, который

поставляется по трубопроводам на нефтехимические комплексы «Казаньоргсинтез» и «Салаватнефтеоргсинтез».

Технологически переработка природного газа с выделением ценных фракций похожа на переработку попутного газа: все основано на разности температур кипения газов. Условно говоря, осушенный и обессеренный газ ступенчато охлаждают и постепенно выделяют его компоненты. Немного особняком стоит переработка сырья так называемых газоконденсатных месторождений. *Газовый конденсат* – это, по сути, бензин-керосиновые жидкие углеводороды с растворенными в них легкими газами: метаном, этаном, пропаном и бутанами. Газоконденсатные месторождения выделяют в особый вид, поскольку газовый конденсат в пластовых условиях, то есть под высоким давлением и температурой, находится в газообразном состоянии и перемешан с природным газом. Но выходя на поверхность, газовый конденсат начинает конденсироваться в жидкость (отсюда и название). Обычно конденсат (называемый «нестабильным») отделяют от собственно природного газа и этана прямо на промыслах и отправляют на переработку. Например, в Западной Сибири крупнейшими заводами по переработке конденсата являются Сургутский завод стабилизации конденсата ОАО «Газпром» в ХМАО и Пуровский завод по переработке конденсата ОАО «НОВАТЭК» в ЯНАО. Собственно переработка или «стабилизация» конденсата заключается в выделении растворенных в нем газов. Таким образом, заводы по переработке конденсата дают сразу два вида сырья для нефтехимии: *широкую фракцию легких углеводородов* и стабильный конденсат, то есть, по сути, *прямогонный бензин* хорошего качества.

#### 4.4. Газофракционирование

Одним из важнейших этапов на пути превращения углеводородного сырья в продукты нефтехимии является *газофракционирование* – разделение *широкой фракции легких углеводородов* или аналогичных смесей на составляющие компоненты – индивидуальные углеводороды.

Зачем это нужно делать? Во-первых, индивидуальные газы, такие, как пропан, бутан или изобутан, а также их смеси разного состава сами по себе являются важным и законченным товарным продуктом нефтехимической промышленности. Эти газы или их смеси носят общее название *сжиженные углеводородные газы (СУГ)*.

СУГ находят широкое применение в качестве топлива для промышленности и бытовых хозяйств в тех регионах России, куда пока не дошла газификация – централизованное снабжение природным газом по сетевым трубопроводам. Стоит отметить, что газификация пока не охватывает большую часть территории нашей страны, главным образом регионы

Восточной Сибири и Дальнего Востока. Стоящие во дворах домов большие емкости с надписью «пропан-бутан» – бытовые газгольдеры – хранилища тех самых СУГ, которые производит нефтехимия. И уж точно каждый хоть раз в жизни сталкивался с красными баллонами, используемыми для питания бытовых плит и отопления в загородных домах. Это тоже смесь пропана и бутана, а красная маркировка баллонов свидетельствует о том, что внутри горючие сжиженные углеводородные газы.

Вторым важным, но пока не нашедшим в России достойного распространения направлением использования СУГ является их применение в качестве топлива для автомобильного транспорта. Это всем известный «автогаз», используют который в основном коммерческий транспорт и автобусы.

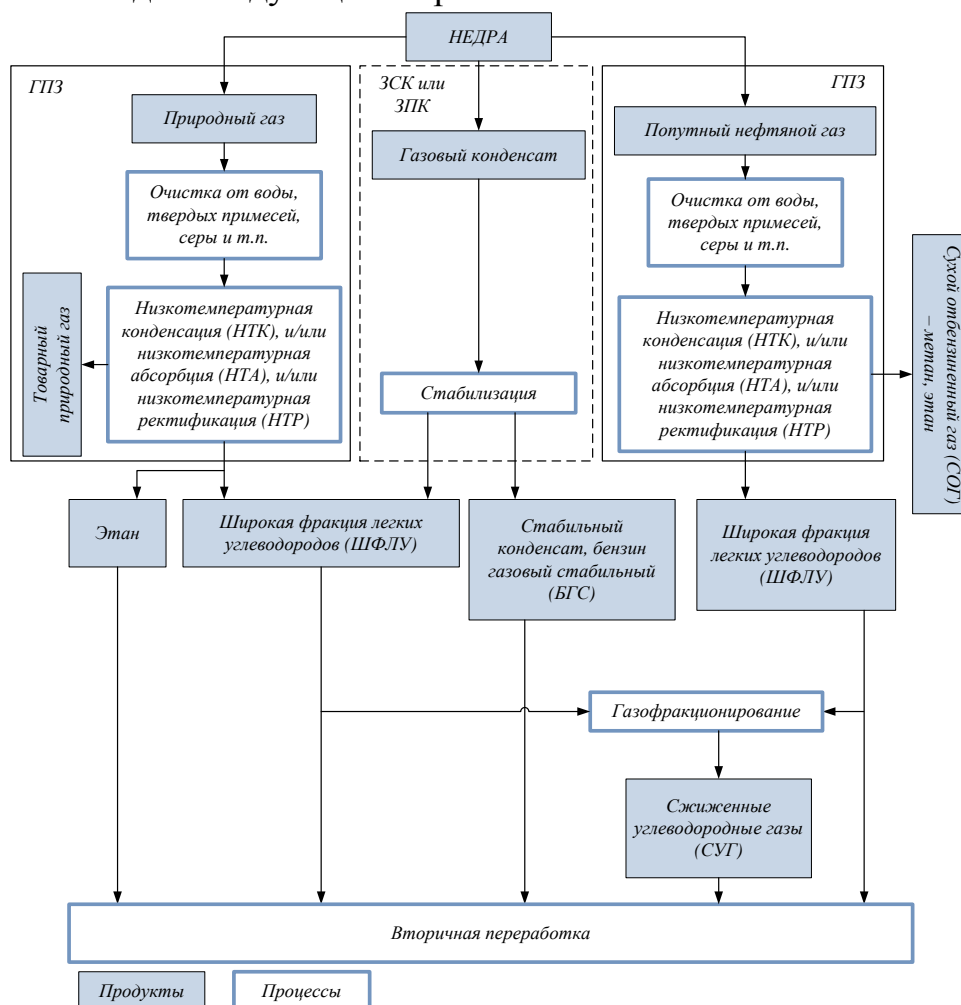
Во-вторых, сжиженные газы являются более эффективным сырьем для нефтехимии, чем *нефтя*, *ШФЛУ* или *БГС*. Почему это так, мы пойдем позднее.

Разделение газов на *газофракционирующих установках (ГФУ)* основывается на тех же принципах различия их температур кипения. Однако, если на газоперерабатывающих заводах основная задача – отделить «жирные» фракции от метана и этана, то на *ГФУ* разделение должно быть более тщательным и более дробным – с выделением индивидуальных фракций углеводородов. Поэтому *ГФУ* представляют собой каскады внушительных колонн, на которых последовательно выделяются сжиженные газы или смеси. Наиболее крупнотоннажной в России является смесь технических пропана-бутана – этот продукт применяется для топливных нужд и поставляется населению и промышленным предприятиям, а также на экспорт. Далее по важности идут индивидуальные высококонцентрированные фракции пропана и бутана, технический бутан (менее чистый) и фракция изобутана.

Однако кроме пропана, бутана и смесей на их основе газифракционирование позволяет выделять из углеводородного сырья множество других важных компонентов. Это, например, *изобутан-изобутиленовая фракция* – важное сырье для производства синтетических каучуков и топливных присадок, нормальный пентан и изопентан – сырье для синтеза изопрена, из которого потом производят определенные виды каучуков (так называемые изопреновые).

Для химической переработки выделенных из газа углеводородов используются практически все основные реакции органического и нефтехимического синтеза: пиролиз, конверсия, окисление, гидрирование и дегидрирование, гидратация, алкилирование, реакции введения функциональных групп – сульфирование, нитрование, хлорирование, карбонилирование и др.

Итак, в целом первичная подготовка и переработка газообразного сырья выглядит следующим образом:



При этом получают следующие основные продукты:

- водород, угарный газ (СО), смесь этих соединений (синтез-газ), синильная кислота, ацетилен и сажу; метод – электрокрекинг, 6000 °С;
- олефины и диолефины (этилен, пропилен, бутадиен, изопрен и т. д.); метод – нагреванием до 600 °С с или без катализаторов;
- кислородсодержащие соединения (формальдегид, метанол, ацетальдегид, ацетон и т. д.); метод – прямое окисление;
- хлор и нитросоединения (нитрометан, хлористый метил, ССl<sub>4</sub>); метод – хлорирование, нитрование.

В свою очередь эти полупродукты являются сырьем в производстве многочисленных целевых продуктов для различных отраслей народного хозяйства: высококачественного топлива, пластических масс, эластомеров, химических волокон, растворителей, фармацевтических препаратов, стройматериалов и др.

## 5. НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Нефть – горючая маслянистая жидкость, являющаяся смесью углеводородов, красно-коричневого, иногда почти черного цвета, хотя встречается и слабо окрашенная в желто-зеленый цвет и даже бесцветная. Нефть имеет специфический запах.

Нефть относится к группе горных осадочных пород вместе с песками, глинами, известняками, каменной солью и др. Она обладает одним важным свойством – способностью гореть и выделять тепловую энергию.

Основными нефтедобывающими странами являются 15 стран, входящих в так называемый «Клуб миллионеров», суточная добыча нефти которых превышает 1 млн барр. Ниже приведены данные о добыче нефти на 2011 г. [18].

Таблица 7

### Основные нефтедобывающие страны

№ п/п	Страна	Добыча	
		Баррель в год	Тонн в год
1	Саудовская Аравия	4 069 750 000	555 113 900
2	Россия	3 726 650 000	508 315 060
3	США	3 293 395 000	449 219 078
4	Иран	1 544 315 000	210 644 566
5	КНР	1 486 645 000	202 778 378
6	Канада	1 311 080 000	178 831 312
7	ОАЭ	1 126 755 000	153 689 382
8	Мексика	1 070 910 000	146 072 124
9	Кувейт	978 930 000	133 526 052
10	Ирак	962 870 000	131 335 468
11	Бразилия	961 045 000	131 086 538
12	Нигерия	921 625 000	125 709 650
13	Венесуэла	895 345 000	122 125 058
14	Европейский союз	830 740 000	113 312 936

Организация стран-экспортёров нефти (англ. The Organization of the Petroleum Exporting Countries; сокращённо ОПЕК, англ. OPEC) – международная межправительственная организация (также называемая *картелем*), созданная нефтедобывающими странами в целях стабилизации цен на нефть в сентябре 1960 г. В состав ОПЕК входят 12 стран: Иран, Ирак, Кувейт, Саудовская Аравия, Венесуэла, Катар, Ливия, Объединённые Арабские Эмираты, Алжир, Нигерия, Эквадор и Ангола. Целью ОПЕК является координация деятельности и выработка общей политики в отношении добычи нефти среди стран-участниц организации, поддержания стабильных *цен на нефть*, обеспечения стабильных поставок нефти потребителям, получения отдачи от инвестиций в нефтяную



отрасль. С 1998 года Россия является наблюдателем в ОПЕК. Начиная с этого периода, Россия участвует в сессиях Конференции ОПЕК, а также в совещаниях экспертов и других мероприятиях организации с представителями стран, не входящих в нее. Чтобы упростить экспорт, были придуманы некие стандартные сорта нефти, связанные либо с основным месторождением, либо с группой месторождений. Для России это тяжёлая Urals и легкая нефть Siberian Light, в Великобритании – Brent, в США – Light Sweet и WTI.

Известно, что в мировой практике устанавливается квота на добычу нефти для поддержания цен на нефть на определенном уровне в соответствии с мировым спросом. Конъюнктура мирового нефтяного рынка зависит от многих факторов экономического и политического характера.

Большое значение для стабильного нефтяного рынка имеет сбалансированность спроса и предложений. Однако ряд причин (усиление конкуренции, изменение затрат на транспортировку, локальные конфликты в нефтеперерабатывающих регионах, появление альтернативных источников энергии) может вызвать существенные колебания цен на нефть.

### **5.1. Классификация нефти**

Нефть и нефтепродукты представляют собой достаточно сложные смеси углеводородов и гетеропроизводных, и в зависимости от месторождения нефть имеет различный качественный и количественный состав. Элементный состав нефтей колеблется в очень незначительных пределах: углерод 84–87 %, водород 12–14 %, сера 0,1–5 %, кислород и азот (в сумме) до 1,0 %.

В зависимости от того, *углеводороды* какого класса преобладают в составе нефти, они подразделяются на парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические, ароматические. Наиболее распространены нефти так называемого смешанного основания, в которых нельзя выделить определенный класс углеводородов.

В *неуглеводородную часть* нефти входят различные кислородные (фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы), азотистые (производные пиридина и хинолина, амины) и сернистые (тиофен, тиоспирты и тиоэфиры) соединения.

Минеральные примеси в нефти составляют различные соли, перешедшие в нее из пластовых вод, механические примеси песка и глины и эмульгированная вода. В нефтях в весьма малых количествах содержатся такие элементы, как ванадий, никель, железо, титан, германий и др.

В соответствии с *технологической классификацией* [15] нефть подразделяют:

- ✓ на классы – по содержанию серы:
  - малосернистые (с содержанием до 0,5 % S);
  - сернистые (с содержанием от 0,5 % до 2,0 % S);
  - высокосернистые (с содержанием выше 2,0 % S);
- ✓ типы – по выходу фракций, выкипающих до 350 °С:
  - Т1 – тип нефти, в которой указанных фракций не меньше 45 %;
  - Т2 – выход фракции от 30 до 44,9 %;
  - Т3 – меньше 30 %;
- ✓ группы – по потенциальному содержанию масел:
  - М1 – не меньше 25 %
  - М2 – меньше 25 %.
- ✓ виды – по содержанию парафина:
  - Если в нефти содержится не более 1,5 % парафина и из этой нефти можно без депарафинизации получить реактивное топливо, зимнее дизельное топливо с пределами перегонки 240–350 °С и температурой застывания не выше –45 °С, а также индустриальные базовые масла, то такую нефть относят к малопарафинистым.
  - Если в нефти содержится 1,5–6,0 % парафинов и из нее можно без депарафинизации получить реактивное топливо и летнее дизельное топливо с пределами кипения 240–350 °С и температурой застывания не выше –10 °С, то нефть относят к парафинистым. Для получения дизельного зимнего топлива и базовых дистиллятных масел из этих нефтей требуется депарафинизация.
  - Нефти, в которых содержится более 6,0 % парафина, называют высокопарафинистыми. Из них и реактивное, и летнее дизельное топливо получают только после депарафинизации.

Сочетание обозначений класса, типа, группы, подгруппы и вида составляет шифр технологической классификации нефти.

Следует подчеркнуть, что нефть – уникальное невозполнимое природное богатство. Рациональное использование «черного золота» является важнейшей государственной задачей. Таким образом, необходимо повысить глубину переработки за счет более полного извлечения топливных фракций из нефти при ее первичной перегонке, подбора наиболее благоприятного состава топливных продуктов (бензин, реактивное топливо, дизельное топливо), а самое главное, за счет развития деструктивных процессов переработки нефтяных остатков с получением ценных топливных и нефтехимических продуктов.

Однако при современном уровне техники и технологии добычи из нефтяных пластов извлекается лишь около 50 % содержащейся в них нефти.

## 5.2. Промысловая подготовка нефти

Извлеченная из скважин сырая нефть содержит попутные газы (50–100 м<sup>3</sup>/т), пластовую воду (200–300 кг/т) и растворенные в воде минеральные соли (10–15 кг/т), которые отрицательно сказываются на транспортировке, хранении и последующей ее переработке. Поэтому, подготовка нефти к переработке обязательно включает дегазацию, обезвоживание, обессоливание и стабилизацию.

Дегазация нефти осуществляется в аппарате, который называется сепаратором, а процесс – *сепарацией*. Процесс сепарации осуществляется в несколько этапов (ступеней). Чем больше ступеней сепарации, тем меньше газа содержится в нефти. Различают сепараторы вертикальные, горизонтальные и гидроциклонные.

Достоинствами вертикальных сепараторов являются относительная простота регулирования уровня жидкости, а также простота в обслуживании при удалении отложений парафина и механических примесей. Эти сепараторы занимают небольшую площадь, что особенно важно в условиях морского промысла.

В горизонтальных сепараторах используется тот же технологический прием, как и в вертикальных сепараторах. Иногда для повышения эффективности процесса сепарации в горизонтальных сепараторах устанавливают гидроциклоны. В гидроциклоне нефть образует нисходящий вихрь и под действием центробежной силы прижимается к стенкам, а очищенный от капель жидкости газ движется в центре. Горизонтальные сепараторы имеют большую производительность и эффективность по сравнению с вертикальными сепараторами.

*Обезвоживание* – одна из основных операций промысловой подготовки нефти. Процесс обезвоживания нефти связан с необходимостью разрушения эмульсий, которые образует с нефтью вода. По характеру дисперсионной среды и дисперсной фазы различают два типа эмульсий: «нефть в воде» и «вода в нефти». Их формированию и стабилизации способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы (асфальтены, нафтены, смолы) и диспергированные механические примеси (частицы глины, песка, известняка, металлов). Пластовая вода, как правило, в значительной степени минерализована хлоридами Na, Mg, Ca (до 2500 мг/л солей даже при наличии в нефти всего 1 % воды), а также сульфатами и гидрокарбонатами и содержит механические примеси.

*Обессоливание нефти* осуществляется смешением нефти с пресной водой, после чего искусственную эмульсию вновь обезвоживают. При этой операции содержание солей в нефти доводится до величины менее 0,1 %.

Для разрушения нефтяных эмульсий используются механические (отстаивание), термические (нагревание), химические и электрические методы.

Наиболее эффективное удаление солей и вод достигается при электрохимическом методе обессоливания, в котором сочетаются термохимическое отстаивание и разрушение эмульсии в электрическом поле, который проводят в присутствии деэмульгатора при 50–80 °С и атмосферном давлении или при 120–160 °С и давлении до 1,5 МПа.

После обработки содержание воды и хлоридов металлов в нефти снижается на первой стадии до 0,5–1,0 % и 100–1800 мг/л соответственно, и на второй стадии – до 0,005–0,1 % и 3–5 мг/л.

Обессоливание и обезвоживание нефти увеличивает сроки межремонтной работы установок гонки нефти и снижает расход тепла, а также уменьшает расход реагентов и катализаторов в процессах вторичной переработки нефтепродуктов.

*Стабилизация нефти* – это отделение от нее легких фракций (пропан-бутановых и бензиновых) с целью уменьшения потерь нефти при ее транспортировке за счет испарения. Стабилизация осуществляется методом горячей сепарации или методом ректификации.

При горячей сепарации нефть подогревается до 40–80 °С, а затем подается в сепаратор. Выделяющиеся легкие углеводороды направляются в холодильную установку, где более тяжелые конденсируются, а более легкие собираются и закачиваются в газопровод. К степени стабилизации товарной нефти предъявляются жесткие требования: давление упругости паров при 38 °С не должно превышать 0,066 МПа (500 мм рт. ст.).

Процессы обезвоживания, обессоливания и стабилизации нефти осуществляются на *установках комплексной подготовки нефти* (УКПН). В зависимости от условий стабилизацию нефти осуществляют методом сепарации непосредственно в районе ее добычи или на газоперерабатывающих заводах [16]. Принципиальная схема УКПН с ректификацией приведена на рис. 11.

Холодная сырая нефть из резервуаров центрального сборного пункта насосом 1 через теплообменник 2 подается в отстойник 3 непрерывного действия. Здесь большая часть минерализованной воды оседает на дно и отводится для подготовки к закачке в пласт. Далее в поток вводится пресная вода для уменьшения концентрации солей. В электроде-

гидрататоре 4 производится окончательное отделение воды от нефти, после чего нефть через теплообменник 5 поступает в стабилизационную колонну 6. За счет прокачки нефти через печь 10 насосом 11 ее температура доводится до 240 °С. Легкие фракции нефти поднимаются в верхнюю часть колонны и поступают в конденсатор-холодильник 7. Здесь пропан-бутановая и пентановая фракции конденсируются, образуя так называемую широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ). Стабильная нефть из низа колонны насосом 12 откачивается в товарные резервуары. На этом пути горячая стабильная нефть отдает часть своего тепла сырой нефти в теплообменниках 2 и 5. Таким образом, в УКПН используются одновременно подогрев, отстаивания и электрическое воздействие, т. е. сочетание сразу нескольких факторов.

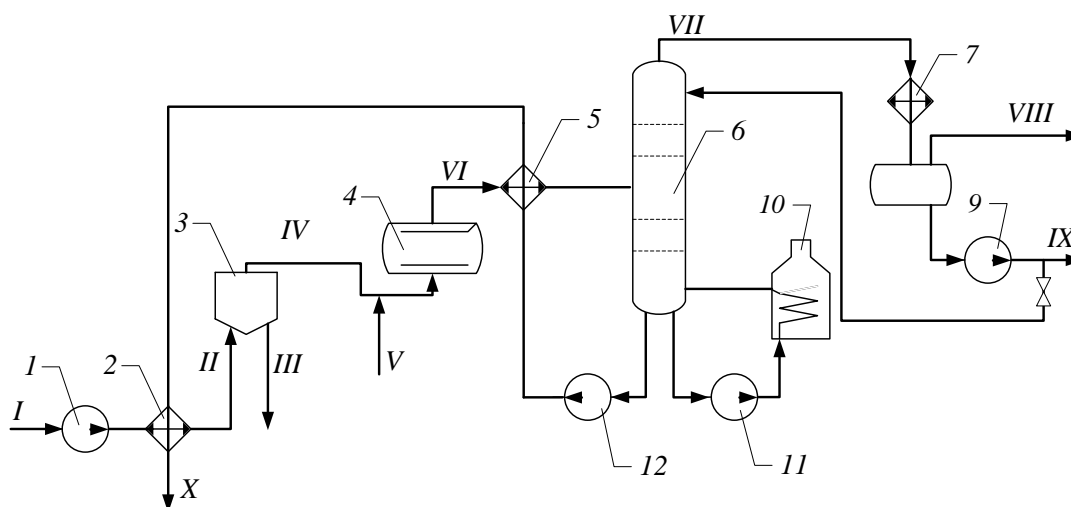


Рис. 11. Принципиальная схема комплексной подготовки нефти

1, 9, 11, 12 – насосы; 2, 5 – теплообменники; 3 – отстойник;

4 – электродегидратор; 6 – стабилизационная колонна;

7 – конденсатор-холодильник; 8 – емкость орошения; 10 – печь; I – сырая нефть; II – подогретая нефть; III – дренажная вода; IV – частично обезвоженная нефть;

V – пресная вода; VI – обезвоженная и обессоленная нефть; VII – пары легких углеводородов; VIII – несконденсировавшиеся пары; IX – ШФЛУ;

X – стабильная нефть

Далее по нефтепроводу нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы.

Парафины в основном перерабатывают на нефтеперерабатывающих заводах (разделяют, подвергают изомеризации и т. д.), а олефины перерабатывают на нефтехимических комбинатах, вводя в реакции с другими атомами, соединениями (такими, как кислород, хлор, вода, аммиак) или даже друг с другом.

### 5.3. Первичная перегонка нефти

*Первичная перегонка нефти (прямая гонка)* – процесс переработки нефти, основанный на разделении смеси составляющих ее углеводородов методом фракционной разгонки (ректификации) на отдельные дистилляты (фракции) с определенными интервалами температур кипения. Первичная переработка является физическим процессом и не затрагивает химической природы и строения содержащихся в нефти соединений. Важнейшим из первичных процессов является прямая гонка нефти. Прямой гонке подвергается вся добываемая нефть. В соответствии с назначением получаемых дистиллятов различают три варианта прямой гонки:

- топливный процесс (получение различных видов топлив);
- топливно-масляный процесс (получение топлив и масел);
- нефтехимический процесс (получение сырья для химического производства).

В зависимости от глубины переработки нефти установки прямой гонки делят:

- на одноступенчатые, работающие при атмосферном давлении (АТ);
- двухступенчатые (атмосферно-вакуумные АВТ), в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, а другая при остаточном давлении 5–8 кПа.

*Технологические схемы установок первичной перегонки нефти.*

Атмосферные и вакуумные трубчатые установки существуют независимо друг от друга или комбинируются в составе одной установки. Существующие атмосферные трубчатые установки подразделяются в зависимости от их технологической схемы на следующие группы [15]:

- установки с однократным испарением нефти;
- установки с двукратным испарением нефти;
- установки с предварительным испарением легких фракций.

Достоинством схемы *с однократным испарением* является то, что легкие и тяжелые фракции испаряются совместно. Это способствует более глубокому отделению тяжелых компонентов при относительно низких (300–325 °С) температурах подогрева нефти. Установки однократного испарения компактны, имеют малую протяженность трубопроводов, требуют меньше, чем другие установки, топлива. К недостаткам схемы с однократным испарением можно отнести низкую эффективность при перегонке нефтей с повышенным (выше 15 %) содержанием бензиновых фракций, а также плохо обезвоженных, обессоленных нефтей и нефтей с высоким содержанием сернистых соединений.

При двукратном испарении газ, вода и значительная часть бензина удаляются из нефти до ее поступления в печь. Это обстоятельство облегчает условия работы как печи, так и основной ректификационной колонны и является основным преимуществом схемы с двукратным испарением. Схема с двукратным испарением (рис. 12) особенно удобна в тех случаях, когда часто происходит изменение типа перерабатываемой нефти, а также для перегонки загазованных сернистых нефтей.

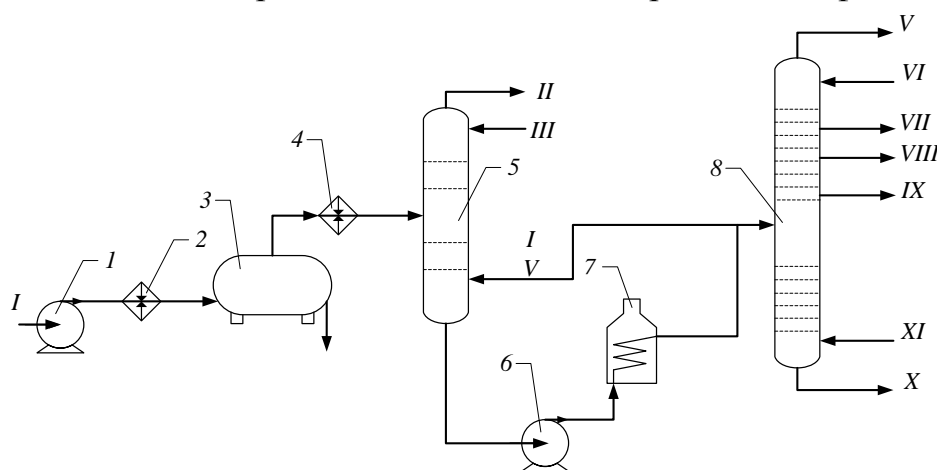


Рис. 12. Перегонка нефти по схеме двукратного испарения:

1 – сырьевой насос; 2, 4 – теплообменники; 3 – электродегидратор; 5 – первая ректификационная колонна; 6 – насос; 7 – печь; 8 – основная ректификационная колонна; I – сырая нефть; II – смесь газов и легкого бензина; III – острое орошение; IV – горячая струя; V – парогазовая смесь; VI – орошение основной колонны; VII–IX – компоненты светлых нефтепродуктов; X – мазут; XI – водяной пар

Светлая нефть забирается насосом 1 и через теплообменник 2 подается в электродегидратор 3 для обезвоживания. Отстоявшаяся нагретая нефть проходит теплообменник 4 и поступает в первую ректификационную колонну 5, где с верха ее отбирается легкая фракция бензина. Остаток из первой колонны 5 – полуотбензиненная нефть – насосом 6 подается через трубчатую печь 7 в основную ректификационную колонну 8, в которой отбираются все остальные требуемые фракции – компоненты светлых нефтепродуктов и остаток – мазут. Часть нагретой в печи нефти возвращается в первую колонну (горячая струя). Нагрев горячей струи возможен в отдельной печи. По этой схеме перерабатываются нефти с большим содержанием легкокипящих компонентов и газа. При этом газы уходят с верха первой колонны вместе с легкими бензиновыми парами. В результате предварительного выделения из нефти части бензиновых компонентов удастся избежать большого давления в змеевике печи. При работе по этой схеме необходимы более высокие температуры нагрева в печи, чем при однократном испарении (с одной колонной), вследствие отдельного испарения легкокипящих и тяжелых фракций.

Однако, чтобы достичь такой же глубины отбора дистиллятов, как при однократном испарении, нефть на установках двукратного испарения приходится нагревать до более высокой температуры (360–370 °С). На установке с двукратным испарением удваивается количество ректификационных колонн, загрузочных насосов, растут размеры конденсационной аппаратуры.

На некоторых нефтеперерабатывающих заводах ранее использовались установки первичной перегонки с предварительным испарением легких фракций в пустотелой колонне предварительного испарения (испарителе, эвапораторе). Преимуществом схемы с предварительным испарением является возможность снизить давление в печи благодаря тому, что в эвапораторе отгоняются легкие фракции. Недостаток схемы – увеличение размеров основной колонны, поскольку все пары, отделенные в эвапораторе направляются в ту же колонну, что и пары, полученные в печи.

На нефтеперерабатывающих заводах применяются все описанные выше схемы перегонки нефти и мазута, строятся отдельно стоящие установки атмосферной и вакуумной перегонки, комбинированные атмосферно-вакуумные трубчатые установки.

На нескольких отечественных нефтеперерабатывающих заводах построены комбинированные установки обессоливания и атмосферной перегонки нефти, обессоливания и атмосферно-вакуумной перегонки мощностью в 6 млн т в год – ЭЛОУ-АТ-6 и ЭЛОУ-АВТ-6.

Таблица 8

*Состав продуктов прямой гонки*

Продукты	Интервал температур кипения, °С	Выход, мас. %
<i>Первая ступень АВТ</i>		
Бензин	до 170	14,5
Лигроин	160–200	7,5
Керосин	200–300	18,0
Дизельное топливо	300–350	5,0
Мазут (остаток)	выше 350	55,0
<i>Вторая ступень АВТ (перегонка мазута)</i>		
Веретенное масло	230–250	10–12
Машинное масло	260–305	5
Легкое цилиндрическое масло	315–325	3
Тяжелое цилиндрическое масло	350–370	7
Гудрон (остаток)	выше 370	27–30

Продуктами прямой гонки на установках АТ являются моторные топлива (бензин, авиационный керосин), дизельное топливо и значи-



тельное количество остатка – мазута. На установках АВТ на второй ступени подвергается разгонке мазут с образованием смазочных масел и остатка – гудрона, перерабатываемого в битум, пек, нефтяной кокс. Этим на установках АВТ достигается бóльшая глубина переработки нефти, чем на установках АТ.

Состав и выход продуктов прямой гонки зависит от типа процесса и состава перегоняемой нефти. В таблице приведен выход дистиллятов прямой гонки нефти по топливно-масляному варианту процесса.

Бензин прямой гонки, как правило, не может непосредственно служить топливом для двигателей внутреннего сгорания, поскольку он обладает низким октановым числом. Если бы при переработке сырой нефти ограничивались ее перегонкой или другими физическими методами разделения, сохраняющими неизменным химический состав нефти, то таким образом не удалось бы удовлетворить мировую потребность в бензине, а его октановое число было бы слишком низким. Поэтому используются химические методы переработки нефти, в результате которых природа ее компонентов изменяется. Топливные фракции атмосферной перегонки далее подвергаются облагораживанию: гидроочистке от гетероатомных соединений, а бензины – каталитическому риформингу с целью повышения качества топлива или получения индивидуальных ароматических углеводородов – сырья нефтехимии (бензола, толуола, ксилолов и др.). Из мазута путем вакуумной перегонки получают либо широкую фракцию (350–500 °С) вакуумного газойля – сырья для последующей переработки на установках каталитического крекинга или гидрокрекинга с получением, главным образом компонентов моторных топлив, либо узкие дистиллятные масляные фракции, направляемые далее на последующие процессы очистки (селективная очистка, депарафинизация и др.). Остаток вакуумной перегонки – гудрон – после глубокой переработки является сырьем для получения остаточных масел или дополнительного количества моторных топлив, нефтяного кокса, дорожного или строительного битума и др.

#### **5.4. Вторичные методы переработки нефти**

*Вторичная нефтепереработка* (вторичные процессы) представляет собой разнообразные процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки. Эти процессы сопровождаются деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов и изменением их природы, то есть являются химическими процессами.

Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются:

а) по назначению:

- на процессы, проводимые с целью повышения выхода легкокипящих фракций за счет высококипящих (крекинг);
- процессы, проводимые с целью изменения углеводородного состава сырья (риформинг);
- процессы синтеза индивидуальных углеводородов (алкилирование);
- процессы удаления из нефтепродуктов примесей (гидроочистка);

б) по условиям протекания:

- на термические процессы, протекающие под воздействием высоких температур и давлений;
- каталитические процессы, протекающие под воздействием высоких температур в присутствии катализаторов;

в) по состоянию перерабатываемого сырья:

- на процессы в жидкой фазе;
- процессы в паровой фазе.

Важнейшими из вторичных процессов является термический и каталитический крекинг, риформинг, алкилирование, коксование и гидроочистка нефтепродуктов.

*Термокрекинг при повышенном давлении* (2–4 МПа) предназначен для производства компонента автомобильных топлив из остаточных продуктов (например, мазутов), вторичных или тяжелых дистиллятных фракций, а также их смесей. В настоящее время процесс относят к разряду малоэффективных и неперспективных.

*Висбрекинг* – процесс легкого термокрекинга при невысоком давлении (до 2 МПа) и температурах до 500 °С. Предназначен для получения компонента котельных топлив из тяжелых нефтяных остатков (например, гудрона) или для получения дистиллятного продукта – сырья для производства специальных углеродных материалов (например, пека). Относится к разряду развиваемых сегодня процессов, так как позволяет решать ряд маркетинговых и сезонно-производственных проблем.

*Коксование* – процесс термопереработки нефтяных остатков и их смесей с тяжелыми газойлями при невысоком давлении (до 0,2–0,3 МПа) с целью производства дистиллятов, служащих сырьем для производства компонентов моторных топлив и нефтяного кокса с одновременным отбором жирного газа.

*Пиролиз* – жесткая форма термопереработки углеводородного сырья (от газообразного до жидкого) при температурах 700–900 °С и невысоком давлении с целью получения олефинсодержащего газа (сырья

для процессов полимеризации, алкилирования и производства продукции нефтехимии).

Производство битумов предназначено для получения дорожных, строительных, кровельных и других марок битумов путем термоокисления тяжелых нефтяных остатков и их смесей с рядом побочных технологических продуктов (экстрактов селективной очистки масел, асфальтитов процесса деасфальтизации, смол пиролиза, крекинг-остатков и др.) при температурах 230–270 °С в присутствии кислорода воздуха.

*Производство технического углерода и пека* – процесс термообработки жидкого или газообразного углеводородного сырья (продуктов пиролиза, крекинга, коксования, экстракции и др.) при температурах до 2000 °С. Существующие печной, диффузионный или термические способы производства технического углерода (сажи) включают стадии разложения сырья с образованием технического углерода, охлаждения сажегазовой смеси и улавливание из нее сажи, очистку и грануляцию последней.

Тенденция развития процессов термической деструкции (термокрекинга, висбрекинга, коксования, пиролиза) и их соотношение в регионах мира различна.

В США, преследующих цели максимального производства автобензинов, процесс коксования развивали преимущественно для получения дистиллятов для дальнейшей деструктивной переработки вторичного сырья в процессах каталитического крекинга и гидрокрекинга. В Западной Европе, где сохраняется потребность в топочных мазутах для ТЭЦ, широко развивался процесс висбрекинга с целью снижения вязкости нефтяных остатков и уменьшения расхода средних первичных и вторичных дистиллятов на приготовление котельного топлива. В Японии по сравнению с Америкой и Западной Европой и висбрекинг, и коксование развиты слабо, там предпочитают процессы гидродеструкции.

В России сложилась иная картина. Процесс коксования применяют в основном для удовлетворения потребностей в нефтяном коксе, при этом дистилляты коксования, как правило, не подвергают последующей деструктивной переработке.

Процесс висбрекинга, как в Западной Европе, применяют для переработки гудронов вакуумных блоков (остающихся от использования гудрона в коксовании, производстве масел и битумов) с целью обеспечения требуемой вязкости топочных мазутов. В зарубежной практике для улучшения потребительских свойств топочных мазутов наряду с термическими процессами применяют процессы каталитического крекинга и гидрокрекинга мазута, прямого и непрямого гидрообессеривания мазутов. В России пока отсутствуют технологии и оборудование для каталитического крекинга и гидрокрекинга непосредственно мазутов.

## 5.5. Крекинг нефтепродуктов

*Крекинг*ом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина. Различают термический и каталитический крекинг. Термический крекинг проводится при температурах от 420 до 550 °С и давлениях до 5 МПа. В настоящее время термический крекинг используется для получения ограниченного числа продуктов: котельного топлива из гудрона (висбрекинг), высокоароматизированного сырья, сырья для технического углерода (сажи),  $\alpha$ -олефинов для производства моющих веществ. Для получения светлых нефтепродуктов, в том числе бензина, используется преимущественно метод каталитического крекинга.

*Термодинамическая стабильность углеводородов в процессах крекинга и пиролиза.*

При высоких температурах углеводороды подвергаются разнообразным превращениям. Это первичные реакции деструкции, приводящие к образованию продуктов с меньшей молекулярной массой и вторичные реакции изомеризации и конденсации, в результате которых образуются продукты с той же или бóльшей молекулярной массой. Для оценки возможных превращений углеводородов при переработке важную роль играет их термодинамическая стабильность. Мерой стабильности с достаточной степенью точности может служить величина изобарно-изотермического потенциала образования углеводородов  $\Delta G^{\circ}_{об}$ , который является функцией температуры по уравнению (9):

$$\Delta G^{\circ} = -R \times T \times \ln K_p \quad (9)$$

В табл. 9 приведены значения  $\Delta G^{\circ}_{об}$  углеводородов различных классов с одинаковым числом атомов углерода и углеводородов одного класса (алканов) с различным числом атомов углерода.

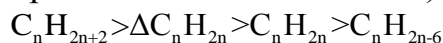
Таблица 9

*Значения изобарно-изотермического потенциала образования углеводородов ( $\Delta G^{\circ}_{об}$ , кДж/моль углерода)*

Углеводород	Формула	Температура, °К		
		298	800	1200
Гексан	$C_6H_{14}$	-0,29	-	-
Циклогексан	$C_6H_{12}$	31,8	317,9	554,9
Гексен-1	$C_6H_{12}$	87,6	-	-
Бензол	$C_6H_6$	129,9	221,2	300,5
Метан	$CH_4$	-50,8	-2,3	41,0
Этан	$C_2H_6$	-32,9	66,6	151,6
Пропан	$C_3H_8$	-23,5	127,4	255,4
Бутан	$C_4H_{10}$	-17,1	185,0	355,1

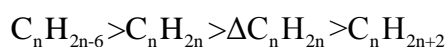
Из таблицы можно сделать следующие выводы:

1. При низкой температуре (298 К) углеводороды различных классов, но с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле по уменьшению их стабильности располагаются в ряд (ряд термической стабильности):



парафины > нафтены > олефины > ароматические

2. Термодинамическая устойчивость углеводородов всех классов понижается с ростом температуры, но в различной степени, поэтому при высокой температуре (температуре крекинга и пиролиза) положение углеводородов в ряду термической устойчивости меняется:



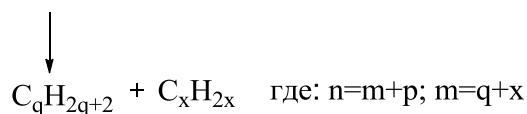
ароматические > олефины > нафтены > парафины

3. Термическая устойчивость углеводородов одного класса падает с увеличением их молекулярной массы (числа атомов углерода).

Таким образом, при температуре крекинга в первую очередь деструкции подвергаются алканы и нафтены преимущественно с высокой молекулярной массой, а наиболее устойчивыми являются ароматические углеводороды и алкены. В результате в продуктах крекинга накапливаются ароматические углеводороды и низшие алкены, которые затем вступают во вторичные реакции полимеризации.

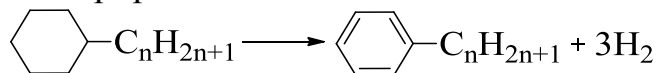
Реакции превращения углеводородов при крекинге могут быть сведены к следующему типу:

1. Термическая деструкция алканов по схеме

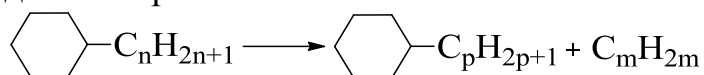


При этом в соответствии с рядом термической устойчивости, из продуктов реакции деструктируются далее в первую очередь алканы. Для низших алканов помимо реакции деструкции по связи С–С, энергия которой равна 315–370 кДж/моль, становится возможной и реакция дегидрирования с разрывом связи С–Н, энергия которой составляет 380–410 кДж/моль и становится соизмеримой с первой. Поэтому в газе крекинга всегда содержится водород.

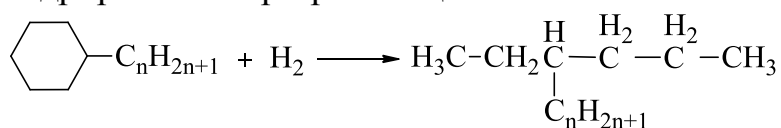
2. Превращения нафтен, в том числе реакции дегидрирования



деалкилирования



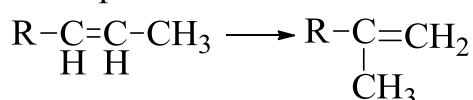
гидрирования с разрывом цикла



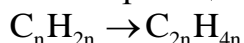
3. Превращения алкенов, в том числе реакции: деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов



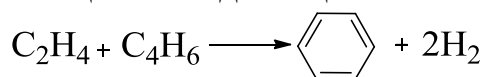
изомеризации



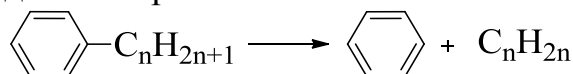
полимеризации



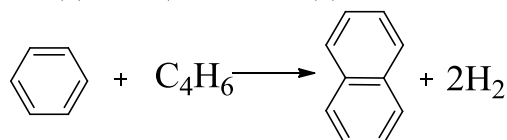
4. Синтез и превращения ароматических углеводородов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов, например:



деалкилирования



конденсации с алкадиенами



Из этих реакций реакции деструкции алканов и алкенов, деалкилирования и превращения ароматических углеводородов протекают по радикально-цепному механизму, а реакции термического распада нефтенов по молекулярному механизму.

Относительный выход жидких продуктов (бензин и крекинг-остаток или смола пиролиза), газа (крекинг-газ или газ пиролиза) и твердого остатка (кокс или сажа) зависит, во-первых, от вида сырья. Разные виды сырья различаются по соотношению водорода и углерода: в этане на каждый атом углерода приходится 3 атома водорода, в бутане – 2,5, в циклогексане – 2, в ароматических компонентах еще меньше. Очевидно, что относительно легкое сырье (углеводородные газы и бензин) даст при расщеплении больше газа и мало кокса; наоборот, из тяжелых нефтепродуктов с высоким содержанием углерода (особенно

имеющих много ароматических компонентов) получится значительное количество кокса и меньше газа.

Также глубина превращения крекируемого сырья и выход целевого продукта – бензина – зависят от температуры, времени пребывания сырья в зоне высоких температур и давления.

С ростом температуры выход бензина сначала увеличивается вследствие ускорения деструкции нестабильных тяжелых углеводородов, а затем падает в результате разложения образовавшихся легких углеводородов до газообразных продуктов. Аналогичное влияние на выход бензина оказывает и время контактирования, и давление. Поэтому для повышения выхода бензина процесс крекинга ведут при умеренно повышенном давлении, а для увеличения выхода газа – при пониженном давлении.

Таким образом, максимальный выход бензина при крекинге достигается при некоторых оптимальных значениях параметров процесса.

*Каталитический крекинг* является основным процессом, направленным на углубление переработки нефти. В качестве сырья используют вакуумные дистилляты, или даже мазуты и гудроны (после их соответствующей подготовки), а также газойлей вторичного происхождения. Целевым назначением процесса является получение высококачественного компонента автобензина с октановым числом 85–93 (ИМ).

Характерной особенностью процесса каталитического крекинга является перераспределение (диспропорционирование) водорода. Это явление связано с тем, что в системе протекают одновременно как реакции дегидрирования с образованием алкенов, полимеризующихся на поверхности катализатора до кокса, так и реакции гидрирования и образования насыщенных соединений. Таким образом, в процессе крекинга одни молекулы обедняются водородом, а другие им насыщаются.

Состав газов каталитического и термического крекинга различен [18]. В газах каталитического крекинга преобладают углеводороды  $C_3$  и  $C_4$ , но в то же время в них содержится больше водорода, чем в газах термического крекинга.

В табл. 9 сопоставлены данные по продуктам термического и каталитического крекинга.

Обычно одним из лучших критериев интенсивности побочных реакций является отношение выходов бензина и кокса. Высокое отношение указывает на преобладание желательных реакций. Низкое отношение выходов бензина и кокса указывает на интенсивное протекание нежелательных побочных реакций. К желательным реакциям относятся изомеризация, гидрирование, циклизация и ароматизация (неглубокая) олефинов; эти реакции ведут к высокому выходу парафиновых углево-

дородов изостроения и ароматических углеводородов, выкипающих в пределах температур кипения бензина, и высокому отношению изо- и нормальных парафиновых углеводородов. Нежелательные реакции (крекинг, дегидрогенизация и полимеризация олефинов, алкилирование и конденсация углеводородов) приводят к высоким выходам водорода и кокса, низкому выходу олефинов и к получению сравнительно тяжелых газойлей, при этом выход бензина и его октановое число снижаются.

Таблица 10

*Сопоставление продуктов реакций при термическом и каталитическом крекинге*

Исходные углеводороды	Термический крекинг	Каталитический крекинг
Парафины	Главный продукт – парафины $C_2$ с большой примесью $C_1$ и $C_3$ , много нормальных олефинов от $C_3$ до $C_5$ ; мало алифатических углеводородов изостроения	Главный продукт – парафины $C_3 - C_6$ , мало нормальных олефинов выше $C_4$ ; алифатические углеводороды главным образом изостроения
Нормальные олефины	Кратная связь перемещается медленно; скелетная изомеризация происходит в малой степени	Кратная связь перемещается быстро; скелетная изомеризация происходит в значительной степени
Изоолефины	Перераспределение водорода идет медленно и не избирательно для третичных изоолефинов. Крекируются примерно с такой же скоростью, как парафины	Перераспределение водорода – избирательно для третичных изоолефинов. Крекируются со значительно большей скоростью, чем соответствующие парафины
Нафтены	Крекируются с меньшей скоростью, чем парафины	Крекируются быстрее, чем нормальные парафины с соответствующим числом атомов $C$
Алкилароматические (с цепями $C_1-C_2$ )	Крекируется боковая алкильная цепь	Крекируется боковая алкильная цепь непосредственно у кольца
Алкилароматические (с цепями $C_3$ и выше)	Крекируется с меньшей скоростью, чем парафины	Крекируется с большей скоростью, чем парафины

При каталитическом крекинге образуется значительное количество газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями (сырье для производства различных высокооктановых эфиров, алкилатов и других ценных компонентов моторного топлива). Установки каталитического крекинга являются также поставщиком сырья для химической промышленности: из газойлей крекинга получают сажевое сырье и нафталин, тяжелый газойль может служить сырьем для производства высококачественного «игольчатого» кокса.



Крекинг нефтяного сырья в присутствии в настоящее время получил широкое распространение в нефтеперерабатывающей промышленности, так как имеет ряд особенностей. К ним относят:

- высокая скорость процесса, в 500–4000 раз превышающая скорость процесса термического крекинга;
- увеличенный выход бензинов с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов, характеризующихся высоким октановым числом и стабильностью при хранении;
- большой выход газообразных продуктов, содержащих углеводороды  $C_1$ – $C_4$ , являющихся сырьем для органического синтеза;
- возможность проведения процесса в заданном направлении и получение продуктов определенного состава;
- использование сырья с высоким содержанием серы вследствие гидрирования сернистых соединений и выведения их в газовую фазу.

Важнейшим направлением превращений при каталитическом крекинге являются реакции алканов, которые подвергаются реакциям деструкции и изомеризации. Каталитический крекинг осуществляют на *алюмосиликатных катализаторах* – типичных катализаторах ионных реакций. В их присутствии реакции расщепления углеводородов идут не по свободнорадикальному механизму, как при термическом крекинге, а по ионному, через промежуточную стадию положительно заряженных карбониевых ионов.

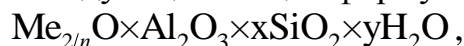
В настоящее время наибольшее развитие получили системы каталитического крекинга «флюид» (ККФ), т. е. с «кипящим» слоем катализатора, использующие микросферический цеолитсодержащий катализатор. Современные катализаторы крекинга содержат в своем составе 3–20 % мас. цеолита, равномерного распределенного в матрице. Преобладающей формой цеолитсодержащего катализатора являются микросфероиды.

К катализаторам, используемым в каталитическом крекинге, предъявляются следующие требования:

- селективность;
- высокая активность при температуре крекинга;
- стабильность активности;
- устойчивость к истиранию, действию высоких температур и водяного пара.

Таким требованиям в наибольшей степени соответствуют цеолиты типа X и Y в редкоземельной обменной форме или в ультрастабильной форме, и поэтому они находят преимущественное применение при синтезе катализаторов крекинга.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой следующей общей формулы:



где  $n$  – валентность катиона металла;  $x$  – мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $y$  – число молей воды.

В настоящее время известно 34 природных и около 100 разновидностей синтетических цеолитов, однако практическое применение имеют пока несколько типов. Цеолиты типа X и Y, используемые для синтеза цеолитсодержащих катализаторов крекинга, являются структурными аналогами природного цеолита фожазита и имеют отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равное соответственно 2,3–3,0 и 3,1–6,0.

На рис. 13, а представлена установка каталитического крекинга с микросферическим алюмосиликатным катализатором, который контактирует с сырьем в псевдооживленном слое [19]. В качестве сырья здесь использовался сначала легкий, а позднее вакуумный газойль. Подобные установки активно эксплуатировались до середины 60-х гг. прошлого столетия до открытия цеолитных катализаторов.

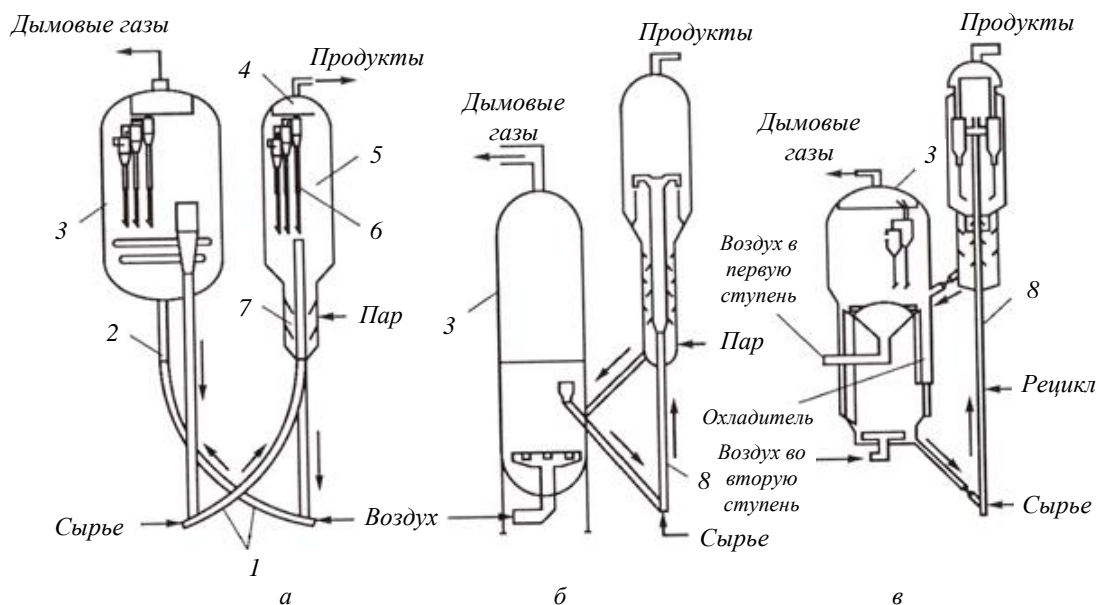


Рис. 13. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с микросферическим катализатором:

а – с «кипящим» (псевдооживленным) слоем катализатора; б – с лифт-реактором;

в – с лифт-реактором и двухступенчатым регенератором;

1 – пневмотранспорт; 2 – цилиндрическая камера; 3 – регенератор;

4 – сепарационная камера; 5 – реактор с концевым кипящим слоем; б – циклон;

7 – десорбер; 8 – лифт-реактор

Цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы резко увеличили выход высокооктанового бензина в процессе крекинга, но потребова-

ли серьезных конструктивных изменений в реакторно-регенераторном блоке. Реактор с псевдоожиженным слоем был заменен лифт-реактором, где и протекали основные реакции крекинга вакуумного газойля (рис. 13, б).

В 1980-е гг. в сырье начали добавлять мазут, а в некоторых случаях проводили крекинг только мазута светлых нефтей. Для этого конструктивно был изменен ввод сырья при его контакте с катализатором, усовершенствованы циклоны реактора, в регенераторе появилась секция охлаждения катализатора (рис. 13, в). В сырье или в катализатор добавляли пассиватор тяжелых металлов для снижения их отравляющего действия. Для уменьшения выхода оксидов серы в газах регенерации в катализатор вводили добавки, связывающие серу при выжиге кокса и переводящие ее в реакторе в сероводород.

На современных установках температура крекинга составляет 520–530 °С, давление 0,15 МПа. Реактор современной конструкции представляет собой прямоточный лифт-реактор постоянного или переменного сечения, заканчивающийся отбойными пластинками, разделительными циклонами, зоной форсированного кипящего слоя.

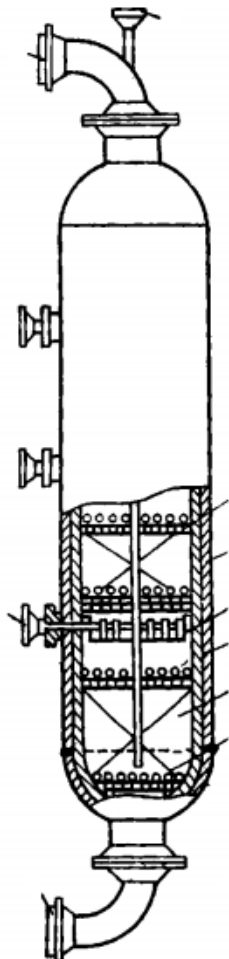
Особую разновидность крекинг-процессов представляет *гидрокрекинг*, он относится к так называемым гидрогенизационным процессам нефтепереработки. Гидрокрекинг находит все большее применение, т. к. обеспечивает более высокие выходы моторных топлив по сравнению с каталитическим крекингом, а сочетание процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга позволит создать оптимальные схемы переработки нефти с максимальным выходом и требуемым ассортиментом моторных топлив.

Процесс проводится в среде водорода при высоких температуре (260–450 °С) и давлении (5–20 МПа), в присутствии *бифункциональных катализаторов*, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов.

Подобные сложные контактные системы содержат гидрирующий компонент – оксиды и сульфиды элементов VI группы Периодической системы (хром, молибден, вольфрам) и деструктурирующий и изомеризующий компонент – цеолиты, алюмосиликаты или оксид алюминия. Кроме того, широко используются более сложные композиции, включающие элементы VI и VIII групп Периодической системы, – хроматы и хромиты никеля, кобальта, железа; молибдаты кобальта, никеля и железа; вольфраматы никеля, кобальта и железа или же их соответствующие сульфопроизводные.

Сырьем для гидрокрекинга служат тяжелые нефтяные дистилляты (газойли прямой гонки и каталитического крекинга), мазут, гудрон.

Происхождение сырья имеет решающее значение для условий проведения процесса, а также оказывает существенное влияние на свойства полученных продуктов. Технологические условия гидрокрекинга, а также его аппаратное оформление различаются в зависимости от свойств сырья.



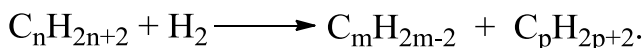
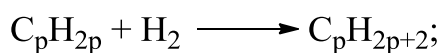
*Рис. 14. Реактор гидрокрекинга:  
1 – штуцер вывода продуктов реакции; 2 –  
штуцер ввода охлаждающего газа; 3 –  
штуцер ввода газо-сырьевой смеси; 4 –  
штуцер для термомпары;  
5 – решетка; 6 – корпус;  
7 – распределительная тарелка;  
8 – футеровка; 9 – катализатор;  
10 – фарфоровые шары*

Реактор гидрокрекинга (рис. 14) представляет собой цилиндрический аппарат со сферическими днищами. Ввиду высокого теплового эффекта реакции необходимо вводить хладагент непосредственно в реактор. По этой причине катализатор не укладывается сплошным слоем, а располагается на 2–4 специальных решетках с промежутками между отдельными слоями. Под решетки через специальные распределители вводят хладагент.

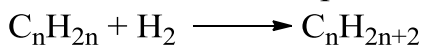
Важнейшая особенность гидрокрекинга заключается в том, что в нем наряду с реакциями распада тяжелых углеводородов сырья, свойственными крекинг-процессу, протекают реакции гидрирования образовавшихся продуктов распада.

Основными реакциями при гидрокрекинге являются:

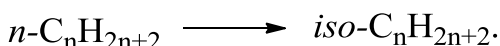
1. Деструкция высокомолекулярных алканов и алкенов и дегидрирование продуктов деструкции:



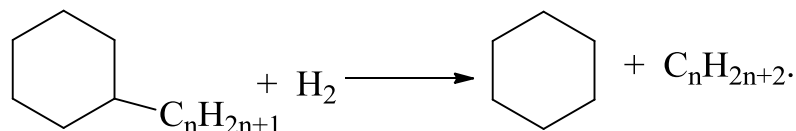
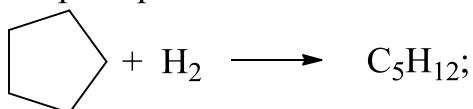
2. Гидрирование алкенов сырья, что в условиях гидрокрекинга термодинамически более вероятно, чем их полимеризация и циклизация:



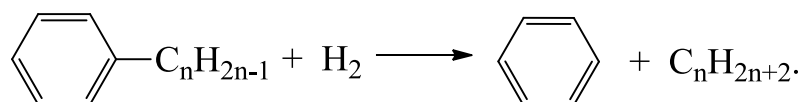
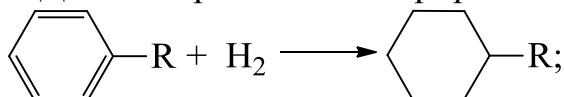
3. Изомеризация алканов:



4. Распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование нафтонов, например:



5. Деалкилирование и гидрирование ароматических углеводородов:



Таким образом, при гидрокрекинге, в отличие от каталитического крекинга, легче всего вступают в превращения ароматические полициклические соединения и образуются с высоким выходом легкие насыщенные углеводороды, в том числе изостроения. При этом одновременно с реакциями углеводородной части сырья, происходит гидрирование и удаление неуглеводородных соединений – гидроочистка нефтепродуктов.

В целом применение гидрокрекинга позволяет повысить глубину нефтепереработки нефти и получить бензин высокого качества, не содержащий сернистых соединений.

Процесс гидрокрекинга используется для производства автомобильных бензинов, реактивного и дизельного топлива, сырья для нефтехимического синтеза и, в частности, для получения бензина с высоким

содержанием изоалканов для добавки к бензину риформинга с целью снижения в нем содержания ароматических углеводородов.

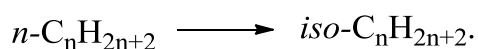
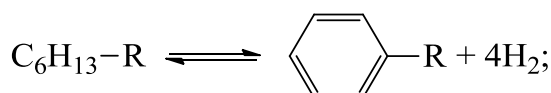
Гидрокрекинг является одним из наиболее экологически чистых процессов нефтепереработки. В комплекс гидрокрекинга, как правило, входят установки очистки газов от сероводорода, регенерации кислых стоков и производства серы (серной кислоты), позволяющие полностью регенерировать и утилизировать технологические отходы. Топливом для печей служит очищенный от сероводорода собственный газ процесса.

## 5.6. Каталитический риформинг нефтепродуктов

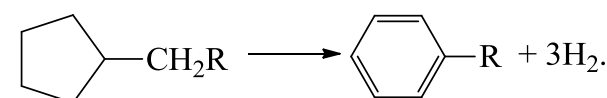
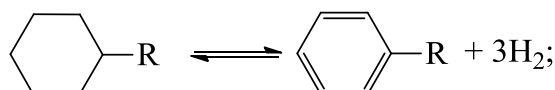
Риформингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов.

В условиях каталитического риформинга превращениям на катализаторе подвергаются углеводороды всех классов. Важнейшими реакциями при этом являются следующие:

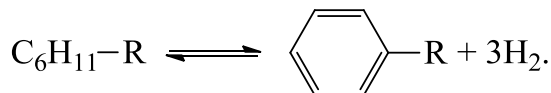
1. Дегидроциклизация и изомеризация алканов.



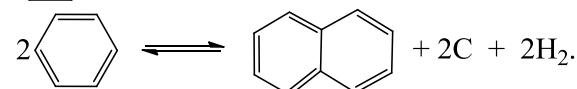
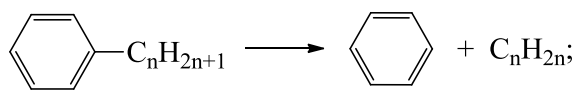
2. Дегидрирование шестичленных нафтенов и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных нафтенов.



3. Циклодегидрирование алкенов.



4. Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводородов.



Основные реакции каталитического риформинга – дегидрирование нафтенов и дегидроциклизация парафинов – протекают со значительным тепловым эффектом. В свою очередь, реакции ароматизации в процессе риформинга сопровождаются изомеризацией и гидрокрекингом углеводородов. Теплота реакций изомеризации невелика, а гидрокрекинг протекает с выделением тепла, которое частично компенсирует эндотермический эффект основных реакций риформинга.

Реакции ароматизации являются высокотемпературными. Температура процесса риформинга зависит от применяемого катализатора и достигает 740–800 К.

Реакции конденсации приводят к образованию кокса, отлагающегося на поверхности катализатора и дезактивирующего его. Чтобы уменьшить отложение кокса процесс риформинга проводят в атмосфере водорода. Однако повышение давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации влево. Поэтому оптимальное парциальное давление водорода в процессе риформинга определяется совместным влиянием обоих факторов. Очевидно, что интенсивность отложения кокса на катализаторе зависит от давления водорода: она незначительна при высоком давлении и весьма существенна при низком. Так как высокая закоксованность катализатора вызывает необходимость его регенерации, то в зависимости от давления процесс риформинга может проводиться в двух технологических вариантах:

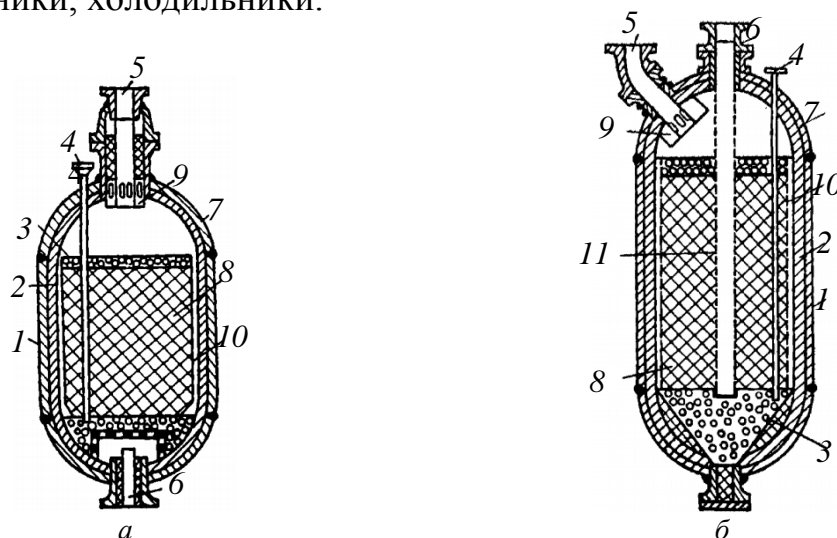
- без регенерации катализатора;
- с регенерацией катализатора (ультраформинг).

Выбор катализатора риформинга определяется механизмом реакций, протекающих на нем. Реакции гидрирования и дегидрирования протекают по окислительно-восстановительному механизму и катализируются металлами, реакции изомеризации и гидрокрекинга протекают по ионному механизму и катализируются кислотами. Поэтому в каталитическом риформинге используются бифункциональные катализаторы состава (Me + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), где Me = молибден, платина, рений, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализатор изомеризации, промотируемый фторидами и хлоридами металлов, являющийся одновременно носителем. Процесс осуществляют при 470–540 °С под давлением в присутствии водорода.

В соответствии с природой катализатора различают следующие разновидности процесса риформинга:

- платформинг (катализатор – платина),
- рениформинг (катализатор – рений).

Наиболее сложной по устройству на установках платформинга является аппаратура реакторного блока: реакторы, печи, теплообменники, кипятильники, холодильники.



*Рис. 15. Реактор риформинга*

*а – с аксиальным вводом газо-сырьевой смеси,*

*б – с радиальным вводом газо-сырьевой смеси:*

- 1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – фарфоровые шары; 4 – штуцер для термопары; 5 – штуцер ввода газо-сырьевой смеси; 6 – штуцер вывода газо-сырьевой смеси; 7 – днище; 8 – катализатор; 9 – распределитель; 10 – перфорированный стакан с сеткой; 11 – перфорированная труба с сеткой*

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат, выполненный из стали. В верхней части имеется штуцер для ввода газо-сырьевой смеси. Применяют реакторы как с аксиальным (осевым) вводом газо-сырьевой смеси (рис. 15, а), так и с радиальным вводом (рис. 15, б).

Катализатор размещается в стальном стакане реактора сплошным слоем. Над и под слоем катализатора находятся фарфоровые шары диаметром 16 и 20 мм для предотвращения уноса катализатора.

Высокой активностью и селективностью обладают полиметаллические катализаторы, содержащие Pt, Cd и Re, стабильно работающие без регенерации до одного года. Все катализаторы на основе платины чувствительны к каталитическим ядам, к числу которых относятся соединения серы, азота и некоторых металлов. Поэтому сырье перед подачей на операцию риформинга подвергается гидроочистке и сушке.



## **6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

В схемах как зарубежных, так и отечественных НПЗ топливного профиля получил развитие ряд вариантов переработки нефти, сочетающих углубляющие каталитические и термические процессы, а также технологии по облагораживанию получаемых дистиллятов.

При комбинировании нескольких технологических процессов в единую централизованно управляемую установку в сочетании с укрупнением достигается:

- экономия капитальных вложений в результате сокращения оборудования, инженерных сетей, увеличения плотности застройки;
- экономия эксплуатационных затрат в результате снижения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды, а также в результате сокращения численности обслуживающего персонала;
- снижение потерь нефтепродуктов и количества стоков и, следовательно, количество вредных выбросов в окружающую среду.

Нефтеперерабатывающая промышленность вырабатывает исключительно широкий ассортимент (более 500 наименований) газообразных, жидких и твердых нефтепродуктов [16]. Однако нас интересует только та группа нефтепродуктов, которая относится к нефтехимическому сырью. А именно:

1. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.).
2. Сырье для пиролиза (нефтяные и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы и др.).
3. Парафины и церезины. Вырабатываются как жидкие (получаемые карбамидной и адсорбционной депарафинизацией нефтяных дистиллятов), так и твердые (получаемые при депарафинизации масел). Жидкие парафины являются сырьем для получения белкововитаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностноактивных веществ.

А также ряд других нефтепродуктов специального назначения (сырье для технического углерода, присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы, элементная сера, водород и др.).

### 6.1. Модели комбинированных установок

Наиболее часто комбинируют следующие процессы:

- ЭЛОУ-АВТ (АТ);
- гидроочистка бензина – каталитический риформинг;
- гидроочистка вакуумного газойля – каталитический крекинг – газоразделение;
- сероочистка газов – производство серы;
- вакуумная перегонка – гидроочистка – каталитический крекинг – газофракционирование;
- деасфальтизация – селективная очистка;
- депарафинизация – обезмасливание.

В отечественной нефтепереработке разработаны следующие модели комбинированных установок (табл. 11):

- 1) неглубокой переработки нефти ЛК-бу производительностью 6 млн т/год;
- 2) углубленной переработки нефти ГК-3 производительностью 3 млн т/год;
- 3) переработки вакуумного газойля Г-43-107 производительностью 2 млн т/год;
- 4) переработки мазута КТ-1, включающей в свой состав комбинированную установку Г-43-107 и секции вакуумной перегонки мазута и висбрекинга гудрона;
- 5) переработки мазута КТ-1у, отличающейся от КТ-1 использованием процесса легкого гидрокрекинга вместо гидроочистки вакуумного газойля;
- 6) переработки мазута КТ-2, отличающаяся от предыдущей использованием глубоковакуумной перегонки с отбором фракции 350–540 °С (и отсутствием процесса висбрекинга).

Модели 1–4 внедрены на ряде НПЗ страны и показали высокую их эффективность. Так, по сравнению с набором отдельно стоящих установок, на комбинированной установке КТ-1 капитальные и эксплуатационные затраты ниже соответственно на 36 и 40 %, площадь застройки меньше в 3 раза, а производительность труда выше в 2,5 раза.

Все модели детально рассмотрены в [18], здесь приведем для рассмотрения только установку Г-43-107. В состав этой установки (рис. 16) входят секции: гидроочистки вакуумного дистиллята, каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного дистиллята, газофракционирования.

Таблица 11

Набор технологических процессов, входящих в состав отечественных комбинированных установок [18]

Технологический процесс	ЛК-6у	ГК-3	ГК-43-107	КТ-1	КТ-1у	КТ-2
ЭЛОУ-АВ	+	-	-	-	-	-
ЭЛОУ-АВТ	-	+	-	-	-	-
Вакуумная перегонка мазута	-	-	-	+	+	-
Глубоковакуумная перегонка мазута	-	-	-	-	-	+
Вторичная перегонка бензина	-	+	-	-	-	-
Гидроочистка бензина	+	+	-	-	-	-
Гидроочистка керосина	+	-	-	-	-	-
Гидроочистка дизельного топлива	+	-	-	-	-	-
Гидроочистка вакуумного газойля	-	-	+	+	-	-
Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля	-	-	-	-	+	+
Каталитический риформинг бензина	+	-	-	-	-	-
Каталитический крекинг вакуумного газойля	-	+	+	+	+	+
Газофракционирование	+	+	+	+	+	+
Висбрекинг гудрона	-	+	-	+	+	-

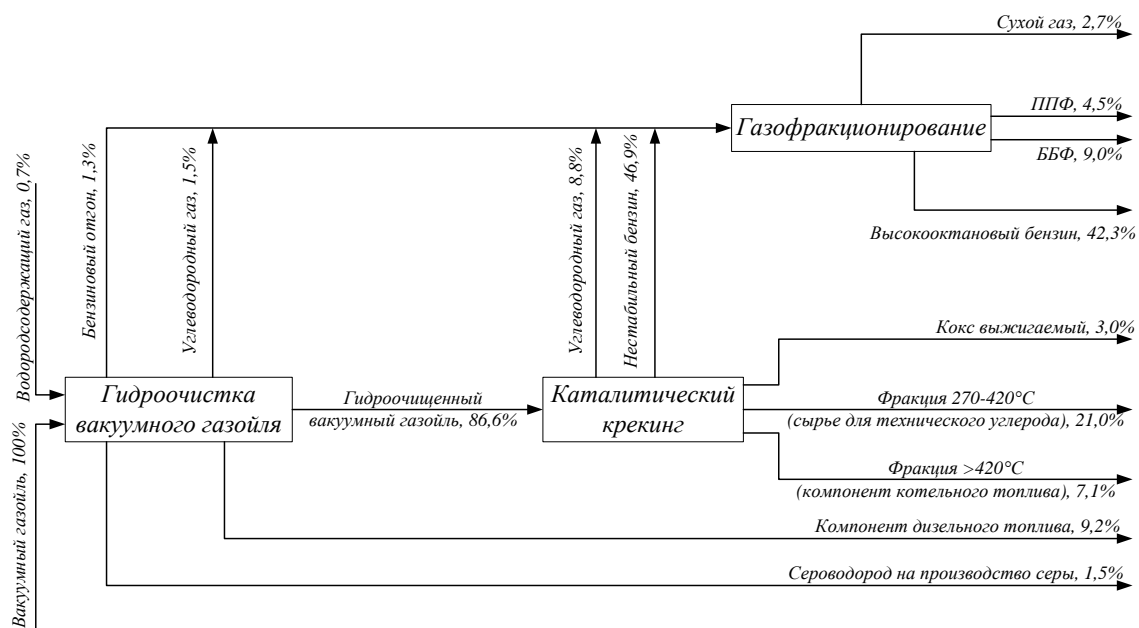


Рис. 16. Блок-схема комбинированной установки Г-43-107

Следует отметить, что данная система каталитического крекинга напоминает «Флексикрекинг» компании Exxon и является самой удачной из действующих российских установок каталитического крекинга, так как выявляет все преимущества цеолитсодержащих катализаторов.

Установка позволяет получить высокий выход бензина, пропан-пропиленовой (ППФ), бутан-бутиленовой (ББФ) фракций, что делает установку конкурентоспособной на международном уровне.

## 6.2. Переработка нефтезаводских газов

В процессах переработки углеводородного сырья образуется в среднем 5–20 °С (мас.) углеводородных газов (предельных и непредельных, нормальных и изостроения). Нефтезаводские газы – смесь технологических и природных, содержащих в нефтях газов. Каждый компонент этих газов находит свое рациональное использование либо как сырье для других технологических процессов, либо как компонент моторного, бытового или технологического топлива, либо как экстрагент или хладагент.

При переработке предельных углеводородных газов в зависимости от назначения получают фракции:

- метан-этановую (сухой газ), иногда этановую – сырье для пиролиза или хладагент на установках глубокой депарафинизации масел;
- пропановую – сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ и хладагент для производственных установок;
- изобутановую – сырье установок алкилирования, производств синтетического каучука и МТБЭ, ЭТБЭ;
- бутановую, используется для получения бутадиена, в качестве бытового сжиженного газа и компонента автобензинов;
- пентановую – сырье для процессов пиролиза, изомеризации и т. д.

Продуктами переработки непредельного углеводородного сырья являются следующие фракции:

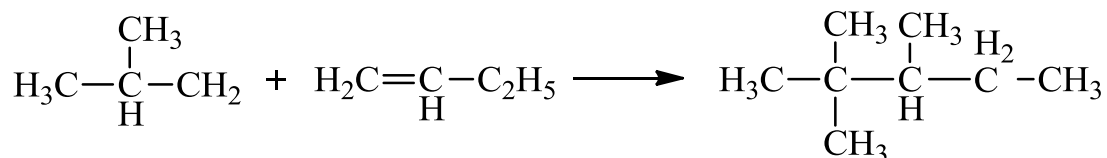
- пропан-пропиленовая – сырье процессов полимеризации и алкилирования, а также других нефтехимических производств;
- бутан-бутиленовая – сырье установок алкилирования для производств метилэтилкетона, полиизобутилена, синтетического каучука и др.;
- этан-этиленовая и пентан-амиленовая, используемые как нефтехимическое сырье.

Для получения высокооктановых автобензинов с требуемыми экологическими характеристиками необходимо, наряду с ароматизированными риформатами, вовлекать в состав товарных бензинов изомеризаты, алкилаты, кислородсодержащие соединения (эферы и спирты).

В нефтепереработке *алкилированием* называют реакцию между олефином (например, этиленом или изобутиленом) и парафином

(например, изобутаном), приводящую к образованию более тяжелых соединений разветвленной структуры, обладающих высоким октановым числом. Полученные продукты часто используют в качестве компонентов наиболее ходовых марок компаундированного бензина.

Основная реакция процесса алкилирования изобутана олефинами, используемого в нефтепереработке, – присоединение бутилена к изобутану:

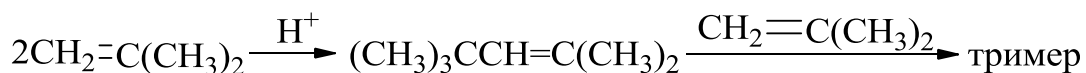


На первых установках алкилирования экзотермический процесс осуществляли в жидкой фазе при температуре 5–20 °С в присутствии серной кислоты. В качестве катализатора можно также применять безводный фтористый водород (при 25–45 °С) или хлористый алюминий. Парафин берут в избытке, чтобы подавить реакцию между двумя молекулами олефина (полимеризацию).

В настоящее время существуют технологии прямого и косвенного алкилирования. Прямое алкилирование бывает гомогенным (фтористоводородным или сернокислотным) и гетерогенным (технология Alkilene). Примером косвенного алкилирования является технология ZnAlk.

Каталитическое алкилирование широко внедрено в промышленности и лежит в основе производства не только алкилата – высокооктанового компонента автобензина, но и многих других продуктов и полупродуктов для выпуска синтетических каучуков, пластмасс, эмульгаторов и т. п.

Термин «*полимеризация*» в нефтепереработке относится к каталитическому превращению газообразного олефина в жидкие непредельные олигомеры. На первых установках по полимеризации нефтяного сырья с высоким содержанием олефинов использовали термический процесс (при температуре 500 °С); однако позднее был разработан каталитический процесс, что позволило повысить выходы и упростить управление реакцией. Если катализатором служит кизельгур, пропитанный фосфорной кислотой, то при температуре 150–220 °С и давлении 3,5–5,0 МН/м<sup>2</sup> (35–50 атм) достигается 90 %-я конверсия олефина. Используют также другие катализаторы, такие, как серная кислота, хлористый алюминий и силикат алюминия:



Так как основным продуктом являются олефины (до 70–95 %), то установки полимеризации считаются неперспективными для выпуска высокооктанового компонента бензина, считается, что высокое содержание олефинов в моторном топливе приводит к загрязнению воздуха. Поэтому новых установок не строят, а существующие следует реконструировать.

Под *изомеризацией* в нефтепереработке подразумевают перегруппировку *n*-парафинов в разветвленные изомеры. Как уже отмечалось, реакции изомеризации в небольшой степени протекают в некоторых из уже рассмотренных процессов, например при каталитическом риформинге. В качестве исходного сырья для изомеризации используют *n*-бутан, *n*-пентан и *n*-гексан. Процесс проводят на бифункциональных катализаторах, обладающих дегидро-гидрирующей и кислотной активностями. Активные центры, как металлические, так и кислотные, в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора. Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводится под повышенным давлением при циркуляции водородсодержащего газа.

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации *n*-алканов в качестве металлического компонента используются платина и палладий, а в качестве носителя – фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия.

Алюмоплатиновые фторированные катализаторы (российский ИП-62 с содержанием 0,5 % Pt) позволяют осуществить процесс изомеризации при 360–420 °С и называются высокотемпературными. Металлцеолитные катализаторы (российский ИЦК- 2, содержащий 0,8 % Pt на цеолите СаУ) используется при 230–380 °С (в зависимости от типа цеолита) и названы среднетемпературными. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором, низкотемпературные, такие, как НИП-66 и НИП-74, применяют при 100–200 °С. Наибольшее распространение в настоящее время получили процессы низкотемпературной и среднетемпературной изомеризации.

Сырьем установок изомеризации могут быть легкие прямогонные бензины, бензины-рафинаты (после экстракции аренов), легкие бензины гидрокрекинга, непосредственно фракции С<sub>5</sub>–С<sub>6</sub>, полученные из газового конденсата или другого сырья.

Современная установка изомеризации легких бензиновых фракций С<sub>5</sub>–С<sub>6</sub> состоит из нескольких основных блоков: гидроочистки сырья; отпарки гидроочищенной сырьевой фракции; изомеризации (блок включает один или несколько реакторов с катализатором); стабилизации

изомеризата. Реализация той или иной схемы организации процессов изомеризации дает возможность широкого выбора вариантов переработки исходного сырья с учетом различных требований потребителя.

### 6.3. Методы очистки нефтепродуктов

Полученные первичной перегонкой и вторичными процессами переработки нефти фракции в большинстве случаев не являются готовыми товарными продуктами. Они характеризуются высоким содержанием серы, олефиновых и ароматических углеводородов, низкой термоокислительной стабильностью, склонностью к образованию смол и осадков. Бензиновые дистилляты имеют к тому же невысокие октановые числа. Дизельные дистилляты как термических процессов, так и каталитического крекинга отличаются низким цетановым числом. Все это требует применения специальных технологий для существенного улучшения качества указанных продуктов. Исключением являются гидрогенизационные процессы, в частности гидрокрекинг, обеспечивающие производство моторных топлив высокого качества [17]. Но даже продукты гидрокрекинга требуют в ряде случаев дополнительного облагораживания.

Цели и методы очистки зависят от природы нефтепродукта и направлений его дальнейшего применения.

Все методы удаления нежелательных компонентов можно разделить на химические и физические.

При *химической очистке* используются реагенты (щелочь, кислоту, водород), основанные на химическом взаимодействии с удаляемыми компонентами.

*Сернокислотная очистка* – один из старейших методов очистки нефтепродуктов, получивший свое распространение еще в конце 19-го столетия. В зависимости от того, для какой цели применяют сернокислотную очистку, подбирают концентрацию кислоты и технологический режим процесса. При очистке, целью которой является *удаление смолистых веществ* из смазочных масел и повышение качества осветительных керосинов, применяют 93%-ю кислоту. Для *деароматизации* используют 98%-ю кислоту или олеум. Легкую очистку бензина, предназначенную для улучшения цвета, проводят серной кислотой концентрацией 85 % и ниже. Применение разбавленной кислоты там, где это возможно, предпочтительнее, так как кислый гудрон образуется и меньших количествах, ослабляются процессы полимеризации.

Под воздействием серной кислоты в масляных фракциях протекают окисление и полимеризация смолисто-асфальтовых веществ и сульфирование части ароматических и нафтеновых углеводородов. Обработанная кислотой фракция разделяется на два слоя: верхний (кислое мас-

ло), содержащий углеводороды, а также незначительные количества продуктов реакции и кислоты, растворенных в масле; нижний (кислый гудрон), включающий продукты реакции, избыток кислоты и механически увлеченное масло.

Повышение температуры способствует полимеризации непредельных углеводородов, поэтому сернокислотную очистку большинства фракций проводят без подогрева очищаемого сырья. При деароматизации нефтяных фракций (бензинов-растворителей, осветительных керосинов, медицинских и парфюмерных масел) температура очистки повышается до 50–85 °С. При повышенной температуре осуществляют сернокислотную очистку смазочных масел, поскольку подогрев позволяет снизить вязкость сырья, улучшить условия разделения очищенного продукта и кислого гудрона.

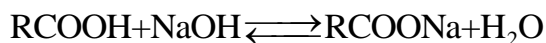
Выбор времени контакта сырья и серной кислоты определяется рядом факторов. Длительный контакт нефтепродукта с кислым гудроном ухудшает цвет и стабильность очищенного продукта, а при слишком малом времени контакта не полностью используется кислота. Важное значение имеют степень диспергирования кислоты в продукте и требуемое время отстоя кислого гудрона.

Применение сернокислотного метода очистки сопровождается значительными потерями продуктов, подвергающихся полимеризации или растворяющихся в кислоте, а также образованием трудноутилизируемых отходов – кислых гудронов. Поэтому ведется поиск новых методов очистки, которые позволят отказаться от сернокислотного способа. В настоящее время применяется в основном для очистки масляных фракций нефтей от ароматических соединений с целью получения бензинов-растворителей, жидких парафинов, являющихся сырьем для биохимической промышленности, специальных масел и осветительных керосинов.

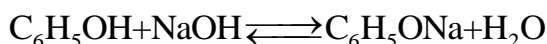
*Щелочная очистка* (защелачивание) предназначена для удаления из нефтепродуктов кислых и серосодержащих соединений: нафтеновых и жирных кислот, а также фенолов, переходящих в дистилляты из нефти или образовавшихся в процессах вторичной переработки; кислот, образовавшихся в продукте после его сернокислотной очистки; сероводорода и низших меркаптанов. С другими компонентами нефтепродуктов щелочь не реагирует. *Щелочная очистка* заключается в том, что бензиновые, керосиновые и дизельные фракции обрабатывают растворами едкого натра или кальцинированной соды.

*Реакции, происходящие при щелочной очистке.* Свободные кислоты, находящиеся в дистилляте, вступают в реакцию со щелочью, образуя соли, которые в основном сосредоточены в щелочном растворе:





Фенол взаимодействует со щелочью с образованием фенолятов:



Средние эфиры серной кислоты под действием щелочи омыляются, превращаясь в соответствующие соли, также переходящие в щелочной раствор.

Часть солей задерживается в нефтепродукте, для их удаления обработанный щелочью дистиллят промывают водой.

В настоящее время очистку растворами щелочи применяют для удаления сероводорода, диоксида углерода, низших меркаптанов, нефтяных кислот, кислых продуктов после сернокислотной очистки и других нежелательных примесей из нефтепродуктов. Щелочной очистке подвергают углеводородные газы, бензиновые, керосиновые, реже дизельные и масляные дистилляты.

*Гидроочистка* нефтяных фракций занимает значительное место среди гидрогенизационных процессов нефтепереработки. Это вызвано высокими требованиями, предъявляемыми к качеству получаемых продуктов.

В связи с переработкой сернистых и высокосернистых нефтей в составе получающихся при этом нефтяных фракций присутствует большое количество сернистых соединений различных групп. Сернистые соединения концентрируются в высококипящих фракциях. Кроме того, в них содержатся азотистые и кислородсодержащие соединения, а также смолы и непредельные углеводороды. Вопрос выделения и использования таких соединений до конца не решен и удаление гетероатомных соединений и других примесей осуществляют в промышленности переработкой нефтяных фракций под давлением водорода при высокой температуре в присутствии гетерогенных катализаторов. При этом из сырья удаляются S, N и O в виде  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Происходит гидрирование непредельных углеводородов и смол. Поскольку процессы протекают при высоких температурах, возможен частичный гидрокрекинг углеводородов, сопровождающийся разрывом связей C–C и гидрированием образующихся осколков. Повышение качеств топлив в результате гидроочистки приводит к снижению вредных выбросов в атмосферу и сокращению удельного расхода топлива.

Все реакции гидрогенолиза экзотермичны, константы равновесия имеют большие значения [8]. Однако, селективному гидрообессериванию способствует разность в энергиях связей C–S и C–C, а участие катализатора в процессе снижает энергию активации за счет адсорбции на его поверхности промежуточного активированного комплекса. В каче-

стве катализаторов используют алюмокобальтомолибденовые (АКМ) и алюмоникельмолибденовые (АНМ) комплексы.

Промышленные АКМ-катализаторы отвечают требованиям, предъявляемым к катализаторам гидроочистки, но они мало активны в реакции гидрогенизации азотсодержащих соединений.

Промышленные АНМ-катализаторы, напротив, высокоактивны в реакции гидрогенолиза азотсодержащих и ароматических соединений.

В зависимости от сырья различают следующие виды гидроочистки:

1. Гидроочистку бензина проводят с целью подготовки сырья для процесса каталитического риформинга, а также с целью снижения серы в бензинах полученных каталитическим и термическим крекингом.
2. Гидроочистку керосиновых фракций проводят с целью подготовки сырья для получения реактивных топлив, осветительных керосинов, растворителей.
3. Гидроочистка дизельных фракций осуществляется для получения экологически чистого топлива с содержанием серы 0,05 % (мас.).
4. Гидроочистка вакуумных газойлей позволяет увеличить выход бензина при каталитическом крекинге.

Для каждого вида сырья разработаны соответствующие схемы гидроочистки.

*Физические* методы очистки предусматривают разделение той или иной фракции на части без изменения химического строения углеводородов исходного сырья. Из массообменных процессов фракционирования многокомпонентных смесей наибольшее распространение получили экстракционные процессы, основанные на использовании различной растворимости углеводородов в растворителях.

В производстве нефтяных смазочных масел применяются следующие 3 типа экстракционных процессов: деасфальтизация гудронов, селективная очистка деасфальтизированных гудронов и масляных дистиллятов и депарафинизация экстрактивной кристаллизацией.

Для удаления из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов используют экстракцию пропаном, так называемый процесс *деасфальтизации*.

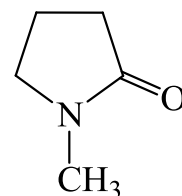
Процесс деасфальтизации гудронов в мировой нефтепереработке применяют при производстве не только высоковязких остаточных масел, но и компонентов сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга. На большинстве промышленных установок масляных производств применяют пропан 95–96%-й чистоты либо его смесь с бутаном

или изобутаном (используется при получении деасфальтизатов повышенной вязкости). В процессах деасфальтизации нефтяных остатков, целевым назначением которых является получение максимума сырья для последующей глубокой топливной переработки, чаще всего применяют бутан, пентан или их смеси.

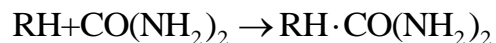
Промышленные установки пропановой деасфальтизации гудронов могут быть одно- или двухступенчатыми. При двухступенчатой деасфальтизации гудронов получают два деасфальтизата различной вязкости и коксуемости; их суммарный выход больше, чем выход деасфальтизата одноступенчатой переработки того вида сырья. Следовательно, двухступенчатую деасфальтизацию следует отнести к ресурсосберегающему технологическому процессу глубокой переработки нефтяного сырья.

*Селективную очистку* масляных фракций и деасфальтизатов проводят с целью удаления смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов из масел. Целевыми продуктами являются рафинаты, направляемые на дальнейшую депарафинизацию, побочные продукты селективной очистки – экстракты – используются как сырье для производства битумов, технического углерода нефтяных коксов, пластификаторов каучуков в резиновой и шинной промышленности, как компонент котельного топлива.

В качестве растворителей на ранних этапах развития процессов селективной очистки масел использовались анилин, нитробензол, жидкий сернистый ангидрид, хлорекс ( $\beta, \beta'$ -дихлорэтиловый эфир) и др. Основными промышленными растворителями в настоящее время являются фенол, фурфурол и находящий все большее применение N-метилпирролидон.



*Депарафинизацией* называется процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении. Депарафинизации подвергают средние дистилляты (керосиновый и дизельный), а также масляные фракции, полученные из парафиновых нефтей. Депарафинированные продукты имеют более низкую температуру застывания, чем исходное сырье. Наиболее распространенным методом депарафинизации стал метод с применением различных избирательных растворителей, основанный на различной растворимости углеводородов. В качестве растворителей используются ацетонтолуольная или метилэтилкетон-толуольная смеси и спиртовой раствор карбамида. В последнем случае карбамид образует с алканами нормального строения  $C_6$  и выше и нафтенами с длинными алифатическими радикалами кристаллические комплексы:



Этот способ применим только для депарафинизации низковязких фракций со значительным преобладанием нормальных парафиновых углеводородов в твердых парафинах.

В качестве побочных продуктов депарафинизации получают: *гачи* из дистиллятного и *петролатумы* из остаточного сырья, направляемые на обезмасливание с получением соответственно парафинов и церезинов. Они находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности. Парафин как загуститель применяется в производстве пластичных смазок, а также является сырьем для получения жирных кислот и спиртов, моющих средств,  $\alpha$ -олефинов и др.

Более подробно о теоретических основах и технологических особенностях проведения различных видов экстрактивной очистки можно познакомиться в [14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном пособии рассмотрены основные процессы переработки всех видов углеводородного сырья для дальнейшего синтеза мономеров. Производство мономеров занимает одно из важнейших мест в процессах нефтехимического синтеза, оно обеспечивает сырьем промышленность пластических масс, синтетического каучука, синтетических лаков, клеев, пленочных материалов, волокон и т. д. В настоящее время производство полимеров является динамично развивающейся отраслью, рост которой невозможно без стабильной сырьевой базы.

Несмотря на то, что основные продукты органической природы производят в основном из ископаемых ресурсов, растительное сырье не теряет своего значения, т. к. является порой незаменимым источником ряда важнейших веществ (целлюлозы, крахмала, сахарозы, натурального каучука и ряда других веществ, производство которых из ископаемого сырья нецелесообразно).

Современное производство органических веществ, в том числе и мономеров, основано на продуктах переработки ископаемого сырья: угля, газа и нефти.

Очевидно, что производство химических продуктов из углеводородов нефти и газа намного рентабельнее, чем из угля, так как эти виды сырья стоят в 10 и, соответственно, 20 раз дешевле, чем уголь, а выход газа и жидких продуктов при коксовании сравнительно невелик. Но с истощением запасов нефти и газа, значение продуктов коксохимических производств будет все возрастать.

Дефицит сырьевых и энергетических ресурсов и пристальное внимание к проблемам сохранения окружающей среды придают важность и актуальность комплексной переработке углеводородного сырья. В пособии приводятся примеры, описывающие углубленную переработку того или иного вида сырья, а также комплексное использование продуктов переработки. Однако формат этого учебного издания не позволяет охватить все существующие технологии и новейшие разработки. Данное пособие может быть отправной точкой для дальнейшего изучения вопросов, связанных с процессами переработки углеводородного сырья для химической промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРОННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Крупнейшие химические компании мира. [Электронный ресурс]. – URL: [http://expert.ru/ratings/table\\_352111/](http://expert.ru/ratings/table_352111/)
2. Кондратьев В.Б. Мировая химическая промышленность. [Электронный ресурс]. – URL: [http://perspektivy.info/rus/ekob/mirovaja\\_khimicheskaja\\_promyshlennost\\_2011-05-04.htm](http://perspektivy.info/rus/ekob/mirovaja_khimicheskaja_promyshlennost_2011-05-04.htm)
3. The Global Chemical Industry: US, China and Global Status and Opportunities, 2015. American Chemical Society, 2005.
4. Стратегия развития химической и нефтехимической промышленности России до 2015 г. – Минпромэнерго РФ, 2008.
5. Соколов Р. С. Химическая технология: учеб. пособие для студентов вузов в 2-х т. – М.: Гуманит. изд. центр Владос, 2000.
6. Технологии пищевых производств / под ред. А.П. Нечаева. – М.: КолосС, 2005. – 768 с.
7. Техника и технологии производства и переработки растительных масел: учеб. пособие / С.А. Нагорнов, Д.С. Дворецкий, С.В. Романцова, В.П. Таров. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2010. – 96 с.
8. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленных органических и неорганических веществ. Ч. I. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
9. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленных органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005. – 1142 с.
10. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 6. – С. 50 – 57.
11. Русьянова Н. Д. Углекислотная. – М.: Наука, 2003. – 316 с.
12. David A.Bell, Brian F.Towler, Maohong Fan. Coal Gasification and Its Application. Elsevier Inc., 2011, 399 p.
13. Соловьянов А.А., Тетельмин В.В., Язев В.А. Попутный нефтяной газ. Технологии добычи, стратегии использования: учеб. пособие. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2013. – 208 с.
14. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 250 с.

15. Технология переработки нефти: в 2-х ч. – Ч. 1. Первичная переработка нефти / под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М.: Химия, КолосС, 2006. – 400 с.
16. Технология переработки нефти: в 2-х ч. Ч. 2. Деструктивные процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: КолосС, 2008. – 334 с.
17. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учеб. пособие для вузов. 2-е изд. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
18. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Изд-во «Техника». ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 384 с.
19. Sadeghebeigi R. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities. Butterworth-Heinemann. 2000, 384 p.
20. Сорока Л.С., Волгина Т.Н. Промышленная органическая химия. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 163 с.
21. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: 4-е изд., перераб. и доп. – Репринтное воспроизведение. – М.: Альянс. 2013 – 572 с.

Учебное издание

# ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СЫРЬЯ И МОНОМЕРОВ

Часть I. Углеводородное сырье

Учебное пособие

Автор-составитель  
Кукурина Ольга Сергеевна

Научный редактор  
*кандидат химических наук,  
доцент А.А. Ляпков*


Корректурa *С.В. Ульянова*  
Компьютерная верстка *О.С. Кукурина, О.Ю. Аршинова*  
Дизайн обложки *Т.В. Буланова*

Подписано к печати 28.08.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 6,05. Уч.-изд. л. 5,47.  
Заказ 837-14. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Издательства Томского политехнического университета  
сертифицирована в соответствии с требованиями ISO 9001:2008



**ИЗДАТЕЛЬСТВО**  **ТПУ**, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)