

**Методические указания для студентов образовательных учреждений среднего  
профессионального образования  
по специальности 18.02.09 Переработка нефти и газа.**

**ПМ 02 Ведение технологического процесса на установках I и II категории**

Методические указания для студентов ПМ 02 Ведение технологического процесса на установках I и II категории образовательных учреждений среднего профессионального образования по специальности 18.02.09 Переработка нефти и газа.

#### Краткая характеристика

Профессиональный модуль ПМ. 02 «Ведение технологических процессов на установках I и II категорий» является модулем для студентов, обучающихся по специальности 18.02.09 Переработка нефти и газа, и устанавливает базовые знания для освоения других специальных дисциплин и производственной (профессиональной) практики.

Профессиональный модуль ПМ. 02 Ведение технологических процессов на установках I и II категорий предусматривает изучение существующей и перспективной сырьевой базы отрасли, итоги работы и основные задачи по развитию нефтепереработки и нефтехимии на ближайший период. В процессе изучения дисциплины студентами рассматриваются вопросы повышения эффективности и направления совершенствования важнейших процессов нефтепереработку, переработки газов и газовых конденсатов. На основе литературных данных, а также материалов, опубликованных в отраслевых научно-технических журналах «Химия и технология топлив и масел», «Нефтепереработка и нефтехимия» и др., студенты изучают не только вопросы научно - технического развития отрасли, но и передовой опыт работы предприятий как отечественных, так и зарубежных. Данная дисциплина предусматривает изучение экологических проблем, связанных с переработкой нефти.

В результате изучения дисциплины студент должен:

иметь представление:

- о состоянии, направлении и перспективах развития отрасли;
- о значении и путях совершенствования технологических процессов нефтепереработки;
- об остроте экологических проблем, связанных с нефтепереработкой и о путях решения этих проблем:

знать:

- необходимость углубления переработки нефти и газа;
- сущность и необходимые меры для решения этой проблемы;
- направления, варианты и перспективы развития важнейших процессов нефтепереработки и их роль в выводе отрасли на новый, высокий уровень развития;
- направления работы по сохранению окружающей среды от загрязнений отходами производства и продуктами использования топлив;

уметь:

- производить расчёты, связанные с определением глубины переработкой сырья:

- выбирать наиболее оптимальную схему переработки нефтяного сырья и процессов получения нефтепродуктов с заданными эксплуатационными свойствами:

- использовать информацию из специальной литературы в процессе принятия самостоятельных решений при выполнении курсового и дипломного проекта.

Составители: **Леонтьева Наталья Юрьевна** – преподаватель спец. дисциплины.

На заседании предметно цикловой комиссии

общепрофессиональных и профессиональных дисциплин:

«Переработка нефти и газа. Экология».

Протокол № \_\_\_\_\_ от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Председатель ПЦК \_\_\_\_\_ В.В. Мокеева

Методист технического профиля \_\_\_\_\_ Л.Н. Барабанова

Ф.И.О.

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий отделением

(руководитель технического профиля) \_\_\_\_\_ В.В. Колосов

Содержание	
Введение	5
<b>РАЗДЕЛ 1</b> Современное состояние топливно-энергетического комплекса	9
<b>РАЗДЕЛ 2</b> Нефтеперерабатывающая промышленность	12
Глава 2.1 Нефтеперерабатывающая промышленность. Перспективы развития	12
Тема 2.1.1 Вклад отечественных учёных – химиков и инженеров в становление нефтепереработки	12
Тема 2.1.2 Характеристика нефтеперерабатывающей промышленности	18
Тема 2.1.3 Сырьевая база нефтеперерабатывающей промышленности	27
Глава 2.2 Углубление переработки нефти – основная задача нефтеперерабатывающей промышленности	30
Тема 2.2.1 Динамика и георгафия добычи горючих ископаемых	31
Тема 2.2.2 Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов, газов	34
Тема 2.2.3 Необходимость углубления переработки нефти. Углубляющие процессы	36
Тема 2.2.4 Варианты технологической схемы углубления переработки нефти (мазута)	43
<b>РАЗДЕЛ 3</b> Повышение эффективности работы первичной переработки нефти	50
Глава 3.1 Обессоливание и обезвоживание нефти. Перегонка нефти	50
Тема 3.1.1 Подготовка нефти к переработке	50
Тема 3.1.2 Установка (блок) атмосферной перегонки	56
Тема 3.1.3 Установка (блок) вакуумной перегонки мазута	61
Тема 3.1.4 Стабилизация бензинов	68
<b>РАЗДЕЛ 4</b> Процессы глубокой переработки вторичного сырья, их совершенствование и перспективы	70
Глава 4.1 Термические процессы. Термодеструктивные процессы	70
Тема 4.1.1 Типы и назначение термических процессов	70
Тема 4.1.2 Пиролиз	74
Тема 4.1.3 Термический крекинг	77
Тема 4.1.4 Висбрегинг тяжёлого сырья	81
Тема 4.1.5 Коксование	85
Тема 4.1.6 Производство технического углерода (сажи)	92
Глава 4.2 Термические процессы. Термоокислительные процессы	96
Тема 4.2.1 Производство нефтяных битумов	96

Тема 4.2.2 Производство водорода парокислородной газификацией твёрдых нефтяных остатков	100
Глава 4.3 Каталитические процессы вторичной переработки нефтяных фракций. Гетеролитические процессы	105
Тема 4.3.1 Каталитический крекинг	105
Тема 4.3.2 Алкилирование	124
Тема 4.3.3 Производство метилтретбутилового эфира (МТЭБ)	133
Глава 4.4 Каталитические гомолитические процессы нефтепереработки	138
Тема 4.4.1 Паравая каталитическая конверсия углеводородов (ПКК)	138
Тема 4.4.2 Окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу (процесс Клаус)	142
Тема 4.4.3 Окислительная демеркаптанализация	144
Глава 4.5 Гидрокаталитические процессы переработки нефтяного сырья	147
Тема 4.5.1 Классификация, назначение гидрокаталитических процессов нефтепереработки	147
Тема 4.5.2 Каталитический риформинг	149
Тема 4.5.3 Каталитическая изомеризация лёгких алканов	162
Тема 4.5.4 Гидроочистка нефтяных фракций	169
Тема 4.5.5 Гидрокрекинг нефтяного сырья	185
Тема 4.5.6 Гидродеароматизация керосиновых фракций	203
<b>РАЗДЕЛ 5 Экологические проблемы производства топлив и масел</b>	205
Глава 5.1 Экологизация в нефтепереработке	209
Глава 5.2 Тенденции и современные проблемы производства высококачественных продуктов	211
Список литературы	217

## АННОТАЦИЯ

Учебное пособие для студентов повышенного уровня обучения специальности 18.02.09. «Переработка нефти и газа» разработано в развитие программы учебной дисциплины «Химия и технология нефти и газа» базового уровня обучения.

Изучение ПМ.02. Ведение технологических процессов на установках I и II категорий предусматривается на базе опорных знаний по химизму основных технологических процессов в нефтегазопереработке, принципу действия и устройству технологических установок. Вопросы глубокой переработки рассматриваются в аспектах развития нефтепереработки и нефтехимии на ближайший период, а также снижения остроты экологических проблем.

В курсе лекций рассматриваются пути повышения эффективности и направления совершенствования важнейших процессов нефтепереработки, переработки газов и газовых конденсатов на основе последних достижений науки и техники, опубликованных в отраслевых научно-технических журналах: «Химия и технология топлив и масел», «Нефтепереработка и нефтехимия» и др. Также в курсе лекций освещаются вопросы научно-технического развития отрасли, и передовой опыт работы отечественных и зарубежных предприятий.

Для удобства изучения ПМ.02. Ведение технологических процессов на установках I и II категорий в курсе лекций представлены лишь принципиальные технологические схемы промышленных процессов, в которых отсутствуют сложные схемы обвязки теплообменных аппаратов, не показаны насосы, компрессоры, промежуточные ёмкости, приборы контроля и автоматизации. Для более подробного ознакомления с технологическими схемами типовых промышленных процессов нефте- и газопереработки рекомендуется литература:

«Справочник нефтепереработчика». Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. М.: Химия, 1988; «Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа». Под ред. Б.И. Бондаренко. М.: Химия, 1983.

При самостоятельной подготовке с использованием курса лекций студентам рекомендуется - прорабатывать лекции совместно с материалами учебных пособий по химии и технологии нефти и газа.

## ВВЕДЕНИЕ

Современный этап развития мировой экономики характеризуется повышенными требованиями к качеству продукции нефтеперерабатывающих предприятий, необходимости снижения воздействия на окружающую среду, сокращение расходов материальных и энергетических ресурсов. Важнейшими задачами при этом являются разработка и внедрение безотходных технологий и экологически чистых технологических процессов.

Приоритетным направлением нефтепереработки считается повышение эффективности использования нефтяного сырья, что означает снижение его удельного расхода для получения требуемого ассортимента товарной продукции без изменения количественных и качественных показателей производства. Достижение указанных целей может осуществляться, например:

- вовлечением в переработку тяжёлых остатков переработки нефти, в частности мазутов, гудронов, а также остаткой вторичной переработки нефтяных фракций;
- повышением отбора целевых продуктов на действующих технологических установках;
- увеличением нефтехимической составляющей при переработке нефти за счёт создания дополнительных видов сырья для нефтехимического синтеза и производства продуктов нефтехимии;
- внедрением процессов разделения и переработки углеводородных газов различного происхождения;
- сокращение потерь производств и расхода сырьевых углеводородных ресурсов в качестве топлива на собственные нужды.

При оценке эффективности функционирования нефтеперерабатывающих предприятий применяют такие показатели, как глубина переработки нефти и отбор целевых продуктов.

Понятие «глубокая переработка нефти» связывают с совершенством поточной схемы нефтеперерабатывающего предприятия, касающимся в большей степени наличия в составе предприятия вторичных процессов переработки газов, тяжёлых нефтяных фракций и остатков, а также облагораживающих процессов, позволяющих получать товарную продукцию высшего качества в соответствии с действующими стандартами.

Понятие «глубина переработки нефти» отражает суммарное количество светлых дистиллятов, выработанных из сырья, поступающего на предприятие. В общем случае этот показатель косвенно отражает эффективность использования сырья и оценивается выходом светлых нефтепродуктов, долей отдельных групп нефтепродуктов, например

масел, битума, кокса, нефтехимических продуктов, в суммарном балансе предприятия, уровнем безвозвратных потерь и расходом топлива на собственные нужды.

В среднем по отечественным нефтеперерабатывающим предприятиям глубина переработки нефти в 2008 г. составила 71,9 % при колебаниях на разных предприятиях от 51,3 до 87,4 %. Низкая глубина переработки наблюдается, как правило, на предприятиях с высоким объёмом производства топочного мазута, направляемого на экспорт, и вакуумного газойля. Увеличение глубины переработки нефти может быть достигнуто прежде всего вводом в действие новых технологических установок, например каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования, повышением в балансе предприятия доли нефтехимической продукции.

Однако углубление переработки нефти путём усложнения технологической схемы и предприятия включением процессов переработки остаточного сырья не приводит к повышению эффективности его функционирования до тех пор, пока вся цепочка процессов, в том числе облагораживающих, для получения товарной продукции требуемого качества из заданного вида сырья.



## **РАЗДЕЛ 1 Современное состояние топливно-энергетического комплекса**

В результате изучения раздела студент должен иметь представление:

- о различных видах природных энергоносителях;
- о состоянии современного топливно-энергетического комплекса страны и в мире.

Различные виды горючих ископаемых (природных энергоносителей) - уголь, нефть и природный газ - известны человечеству с доисторических времён.

До настоящего времени горючие ископаемые использовали и продолжают использовать главным образом как энергетическое топливо, т.е. как первичные энергоресурсы. В 20 веке к источникам энергоресурсов добавились ещё гидроресурсы и ядерное топливо.

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

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

ТЭК является основой современной мировой экономики. Уровень развития ТЭК отражает социальный и научно-технический прогресс в стране. Трудно представить жизнь современного человека без топлива, энергии, света, тепла, связи, радио, телевидения, транспорта и бытовой техники и т.д. Без энергии невозможно развитие кибернетики, средств автоматизации, вычислительной и космической техники. Потребление энергии и энергоресурсов непрерывно возрастает.

Потребление энергии в мире в 1950 г. выросло по сравнению с началом века в 2 раза. Следующее удвоение произошло к 1975 г. При этом потребление нефти и электроэнергии удвоилось за 10 - 12 лет. Такой рост обуславливался не только увеличением числа населения Земли, но и, прежде всего быстрым ростом удельной энерговооружённости. В 1980 г. среднее душевое потребление энергии в мире составило 2,4 т условного топлива (т у.т.). В конце 20 столетия 6 - миллиардное население Земли потребляло около 15 млрд. т у.т. энергии, т.е. примерно 2,0 т у.т. энергии на душу в год.

Особенно велико современное экономическое значение нефти и газа. Нефть и газ - уникальные и исключительно полезные ископаемые. Продукты их переработки применяются практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т.д. Нефть является сырьём для производства многих химических продуктов (этилена,

пропилена, ароматических углеводородов и др.), а также смазочных масел, парафинов, битума, кокса и другие важнейших видов продукции. За последние несколько десятилетий из нефти и газа стали вырабатывать в больших количествах разнообразные химические материалы, такие как, пластмассы, синтетические волокна, каучуки, лаки, краски, моющие средства, минеральные удобрения и многое другое. Нефть и газ определяют не только экономику и технический потенциал, но часто и политику государства.

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

Запасы горючих Ископаемых, имеющих различную энергоёмкость, удобно выражать эквивалентной единицей условного топлива, энергоёмкость которого принята за 29 ГДж/т (7000 ккал/кг).

По добыче нефти в 2004 году Россия вышла на первое место в мире (421,4 млн. т), причём три четверти (с учётом нефтепродуктов - в основном, полуфабрикатов) экспортируется. По сведениям ОАО «ЦНИИТЭнефтехим», к 2020 году добычу нефти намечается увеличить до 450 - 520 млн. т/год, а экспорт составит 300 - 350 млн. т или 67 % от объёма добычи. По объёмам переработки нефти Россия занимает 4-е место в мире после США, Японии и Китая. По долгосрочным прогнозам, ожидается рост объёмов переработки. К 2010 году переработка нефти должна достичь 190 - 2,00 млн. т/год, к 2020 году - 215 млн. т/год с одновременным увеличением глубины переработки да 75 % к 2010 году и до 80 - 85 % - к 2020 году. Объём производства моторных топлив (автомобильного бензина, дизельного топлива, авиакеросина) должен увеличиться до 110 млн. т к 2010 году и 130 млн. т к 2020 году.

Таблица 1 - Энергетические эквиваленты горючих ископаемых

Вид горючих ископаемых	Удельная энергоёмкость	Коэффициент перевода в	
		условное топливо, т/т	нефтяной эквивалент
Уголь каменный	27,60 ГДж/т	0,95	0,66
Уголь бурый	13,80 ГДж/т	0,47	0,33
Нефть	41,90 ГДж/т	1,44	1,00
Природный газ			
при 20 °С	34,30 ГДж/1000м <sup>3</sup>	1,18 т/1000м <sup>3</sup>	0,82 т/1000м <sup>3</sup>
при 0 °С	37,70 ГДж/1000м <sup>3</sup>	1,30 т/1000м <sup>3</sup>	0,90 т/1000м <sup>3</sup>
Условное топливо	29,00 ГДж/т	1,00	0,70

Однако необходимо отметить, что топливно-энергетический комплекс (ТЭК) оказывает и негативное воздействие на природу:

- механическое загрязнение воздуха, воды и земли твёрдыми частицами (пыль, зола);
- химическое, радиоактивное, ионизационное, тепловое, электромагнитное, шумовое и другие виды загрязнений;
- расход больших количеств воды, земли и кислорода воздуха;
- глобальный парниковый эффект, постепенное повышение средней температуры биосферы Земли и опасность катастрофы на планете.

Контрольные вопросы

1. Какие отрасли промышленности входят в топливно-энергетический комплекс (ТЭК)?
2. Перечислить Области применения горючих ископаемых в народном хозяйстве?
3. Указать негативное воздействие ТЭК на окружающую среду.
4. Каковы будут последствия для экономики страны и быта людей при прекращении добычи и переработки нефти?

## **РАЗДЕЛ 2 Нефтеперерабатывающая промышленность**

В результате изучения раздела студент должны:

иметь представление:

- о состоянии, направлении и перспективах развития отрасли;
- о значении и путях совершенствования технологических процессов нефтепереработки;

знать:

- необходимость углубления переработки нефти и газа;
- сущность и необходимые меры для решения углубления переработки нефти;
- направления, варианты и перспективы развития важнейших процессов переработки и их роль в выводе отрасли на новый, высокий уровень развития;
- об оптимальных схемах глубокой переработки нефти по топливному и масляному вариантам;

уметь:

- выбирать оптимальную схему переработки нефтяного сырья и процессов получения нефтепродуктов с заданными эксплуатационными свойствами;
- обосновывать необходимость опережающего развития мощностей по углублению переработки нефти и экономической эффективности процессов углубления;
- использовать информацию из специальной литературы в процессе принятия самостоятельных решений.

### **Раздел 2. Нефтеперерабатывающая промышленность.**

#### **Глава 2. 1 Нефтеперерабатывающая промышленность. Перспективы развития**

1. Вклад отечественных учёных - химиков и инженеров в становление нефтепереработки.
2. Характеристика нефтеперерабатывающей промышленности.
3. Сырьевая база нефтеперерабатывающей промышленности.

#### **Тема 2. 1.1 Вклад отечественных учёных - химиков и инженеров в становление нефтепереработки**

До середины 19 века нефть добывалась в небольших количествах в основном из неглубоких колодцев вблизи естественных выходов её на поверхность. Со второй половины 19 в. спрос на нефть стал возрастать в связи с широким использованием паровых машин и развитием на их основе промышленности. На рубеже 19 - 20 вв. были изобретены дизельный и бензиновый двигатели внутреннего сгорания, положившие начало бурному развитию нефтедобывающей промышленности. Этому способствовало

изобретение в середине 19 в., механического бурения скважин. Первую в мире нефтяную скважину пробурил знаменитый американский полковник Дрейк в 1859 г. на окраине маленького городка Тайтесвилл в штате Пенсильвания. В России первые скважины были пробурены на Кубани в долине реки Кудако в 1864 г. А.Н. Новосильцевым, и в 1866 г. одна из скважин дала нефтяной фонтан с начальным дебитом в 190 т в сутки. В начале 19 в. нефть в промышленных масштабах добывали в 19 странах мира. В 1900 г. в мире было добыто почти 20 млн. т нефти, в т. ч. в России - более половины мировой добычи.

В развитии нефтяной промышленности царской России, а затем бывшего СССР можно выделить 3 этапа:

- первый - довоенный этап связан с добычей нефти в Азербайджане;
- второй - послевоенный этап до начала 70-х гг. - связан с открытием, освоением и интенсивным введением в разработку крупных нефтяных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной области (16 мая 1932 г., из скважины № 702 у деревни Ишимбаево ударил первый фонтан восточной нефти);
- третий - современный этап - наиболее интенсивный, связан с открытием уникального нефтегазоносного бассейна в Западной Сибири (1953 г. - фонтан газа, полученный на Березовской площади, 1961 г. - первая нефть на Шаимской структуре).

Нефтепереработка в России зародилась раньше, чем во многих других странах и развивалась быстрыми темпами. Этому способствовали:

- огромные запасы нефти высокого качества;
- достаточно высокий уровень развития промышленности;
- деятельность научных школ середины прошлого века, которые сложились в Петербургском технологическом институте, Петербургском и Московском университетах.

В Петербургском технологическом институте, где были заложены основы нефтепереработки, работали два выдающихся химика - Д.И. Менделеев и Ф.Ф. Бельштейн. Исследование Бакинской нефти и открытие в ней содержания циклопарафинов дало начало широким исследованиям в области химии нефти.

В Петербургском университете А. М. Бутлеров основал школу по разработке теории строения органических соединений. Сформировалась школа Зелинского в области переработки углеводородов. Работы в области дегидроциклизации, гетерогенного катализа привели к созданию процесса риформинга.

Из истории нефтепереработки

Середина и конец 19 века. Из нефти получают керосин и мазуты (братья Дубинины, горный инженер Воскобойников, аптекарь Лукасевич). В 1854 году Лукасевич

сконструировал керосиновую лампу, начался бум по производству керосина, и в 1890 году в Азербайджане работало уже 148 заводов.

Неоценимый вклад в развитие отрасли внёс Дмитрий Иванович Менделеев (1834 - 1907гг.) - автор периодической системы химических элементов. В 1863 году он был приглашён В.И. Кокоревым - владельцем заводов в Суруханах для работы над повышением качества выпускаемой продукции. С этого момента начались систематические работы великого химика в области нефтяного дела. Он разработал рекомендации по оптимальным схемам переработки нефти и рационального размещения нефтеперерабатывающих заводов, был инициатором в строительстве нефтепроводов. Предложил первый промышленный способ фракционного разделения нефти. В 1881 году Менделеев изобрёл нефтеперегонный куб непрерывного действия, в котором использовался принцип противотока холодной нефти, нагреваемой полученными нефтепродуктами. Менделеев Д.И. предложил выделять из нефти ароматические углеводороды, которые раньше привозились из - за границы (из Германии).

Выдвинутая Менделеевым Д.И. теория неорганического происхождения нефти привлекает внимание учёных и является предметом споров исследований в наше время.

Рагозин Виктор Иванович (1833 - 1901) - владелец заводов в Нижнем Новгороде и Ярославле. Разработал высококачественное масло «Олеонафт», он ввёл в заводскую практику перегонку с водяным паром, построил и использовал первые нефтеналивные баржи, расширил ассортимент смазочных масел. В соответствии с убеждением о том, что переработку нефти необходимо приблизить к местам потребления нефтепродуктов, он построил два крупных завода в центре России. Одним из них был масляный завод в городе Балахине мощностью 6500 т/год. Ему принадлежат множество трудов по нефтепереработке и первый экономический анализ, который показал, что вывозить продукты переработки нефти из России в четыре раза выгодней, чем сырую нефть.

Александр Александрович Летний (1848 - 1883). В 1875 году открыл разложение тяжёлых нефтяных остатков при высокой температуре, заложив тем самым основы крекинга. Впервые выделил из нефти ароматические углеводороды (бензол и его гомологи, антрацен и фенантрацен), при помощи открытого им процесс пиролиза. Пирогенная переработка нефти приобрела важное значение в годы первой мировой войны, как метод получения ароматических углеводородов - сырья для производства взрывчатых веществ. Руководил строительством нефтеперерабатывающих заводов.

Владимир Григорьевич Шухов (1853 - 1939) - русский инженер - изобретатель. Он создал десятки конструкций, отличавшихся смелостью решений, новизной и практичностью. В 1891 году получил патент на промышленную установку для перегонки

нефти с разложением на фракции под действием высоких температур и давлений - крекинг процесс, который лёг в основу современной схемы промышленных установок термического крекинга. В Америке первая установка термического крекинга была пущена только через двадцать два года, в 1913 году. Шухов впервые в мире осуществил промышленное факельное сжигание жидкого топлива с помощью изобретённой им распылительной форсунки. До этого мазут считался отходом производства. Произвёл расчёты и руководил строительством первого в России нефтепровода, мазутопровода с подогревом. Под руководством Шухова спроектировано и построено первое в России нефтеналивное судно. Он создал водотрубные паровые котлы, получившие мировую известность. Под руководством Шухова спроектировано и построено около 500 мостов через Оку, Волгу, Енисей, доменные печи и др. Занимался он и разработкой производством нескольких типов мин, системами заграждения, минными взрывателями.

Но все достижения нефтеперерабатывающей промышленности были бы невозможны без теории строения органических соединений, разработанной Александром Михайловичем Бутлеровым (1828 - 1886) и работ его ученика Владимира Васильевича Морковникова (1838 - 1904), предметом исследования которого были нафтены, обнаруженные и выделенные из нефти.

В.В. Морковниковым и его учениками были описаны многие индивидуальные углеводороды нефти, разработан метод нитрования парафинов разбавленной кислотой. В лаборатории В.В. Морковникова, М.И. Коноваловым впервые было высказано предложение о возможности перехода нафтенов в соответствующие ароматические углеводороды. Это предложение было подтверждено в 1902 году Николаем Николаевичем Зининым.

Таким образом, к началу 20 века были заложены технологические основы переработки нефти. Дальнейшее её развитие осуществлялось новым поколением учёных. Среди них можно назвать Зелинского Н.Д., Ипатьева В.Н. и их учеников. Они были создателями мощных школ в области переработки углеводородов, заложивших основы современных нефтеперерабатывающих процессов.

Владимир Николаевич Ипатьев (1867 - 1952) проводил исследования в области каталитических реакций при высоких температурах и давлениях, продолжил исследования А.А. Летнего.

Николай Дмитриевич Зелинский (1861 - 1953) - создатель фундаментальных трудов в области химии углеводородов нефти и их каталитических превращений в продукты высшей химической ценности. В его школе были заложены основы современных процессов, достаточно упомянуть теорию гетерогенного катализа А.А. Баландина.

Открытие Зелинским реакции дегидрирования нафтенов в арены в 1911 году привели к созданию процесса риформинга. В 1915 году Зелинским был создан угольный противогаз. Работы в области происхождения нефти, которые проводились учеником Ипатьева А.В., Фростом А.В. увенчались созданием алюмосиликатных катализаторов.

В Баку с 1904 года начинает работать Лев Гаврилович Гуревич (1874 -1954), который в своих трудах обобщил всё, что было достигнуто в области переработки нефти, написал «Научные основы переработки нефти», по которой десятилетиями учились русские и зарубежные технологи. Гуревич проводил исследования в области адсорбции и катализа на адсорбентах, создал теорию перегонки нефти с водяным паром и комбинированными испаряющими агентами, исследовал процессы очистки и депарафинизации масел. Работы Гуревича по адсорбции легли в основу многих процессов - процессы образования и разрушения эмульсий, адсорбционная очистка и другие.

Из учёных следующего поколения можно отметить труды Н.И. Черножукова, И.М. Губкина, М.Б. Равича.

Николай Иванович Черножуков (1894 - 1971) - один из организаторов отечественного производства масел из сернистых и высокопарафиновых нефтей. Он же разработал рецептуры и технологии получения ряда антикоррозионных присадок к маслам, консервационных смазочных масел. Автор классификации нефтяных смол на группы по составу и свойствам. Впервые сформулировал положение о зависимости между химическим составом нефтяного сырья и эксплуатационными свойствами товарных масел.

Марк Борисович Равич (1906 - 1993) разработал принципиально новые типы печей беспламенного горения с излучающими стенками из панельных горелок, КПД которых достиг 80 %. Он внёс значительный вклад в разработку и внедрение энергосберегающих технологий, совершенствования методов рационального использования природного газа и других видов сырья.

Иван Михайлович Губкин (1871 - 1939) - автор трудов «Учение о нефти». Главный инициатор создания «второго Баку», основатель и первый директор Московского нефтяного института (1930 год), ныне Государственная академия нефти и газа им. Губкина, одного из крупнейших ВУЗов страны. Губкин работал в области теоретических основ поиска и разведки месторождений нефти и газа.

Традиционно высокий уровень научных исследований русских учёных в области химии нефти позволил создать теоретические основы и разработать эффективные технологические процессы переработки нефти. Классикой стали такие научные труды, как «Научные основы переработки нефти» Л.Г. Гуревича, «Крекинг в жидкой фазе» А.Н.



Саханова и М.Д. Тиличева, «Избирательные растворители в переработке нефти» В.Л. Гурвича и Н.П. Сосновского, «Химический состав нефтей и нефтепродуктов» (коллектива работников ГрозНИИ), «Производство крекинг - бензинов» К.В. Кострина, «Химия нефти» С.С. Наметкина, «Введение в технологию пиролиза» А.Н. Буткова, а также учебники по технологии переработки нефти, написанные А.Ф. Добрянским, С.Н. Обрядчиковым, Н.И. Черножуковым, И.Л. Гуревичем и Е.В. Смидовичем. Классические работы в области химии и технологии нефти были выполнены Н.Д. Зелинским, В.Н. Ипатьевым, Б.А. Казанским, С.С. Наметкиным, Б.Л. Молдавским, К.П. Лавровским, Д.И. Орочко, А.В. Фростом, Н.А. Несмеяновым, А. Д. Петровым, С.Р. Сергиенко и Р.Д. Оболенцевым. Фундаментальные работы по химизму и механизму термических и каталитических процессов переработки нефти и нефтехимии выполнены Н.Н. Семёновым, А.А. Баландиным, С.З. Рогинским, Ф.Ф. Волькенштейном, Г.К. Боресковым, Г.М. Панченковым и др.

Но нельзя забывать и учёных Башкортостана, занимающихся исследованиями и разработками нефтеперерабатывающей отрасли республики. Среди них нужно назвать такие фамилии как: Б.К. Марушкин, А.З. Биккулов, А.И. Самойлов, Р.Н. Хлесткий, З.И. Сюняев, Р.Н. Гимаев, М.Р. Мавлютов, А.Ф. Ахметов и др.

Профессор А.З. Биккулов внёс большой вклад в решение проблемы получения ароматических углеводородов из нефтяного сырья. Под руководством А.З. Биккулова была разработана и получена на Уфимском НПЗ смазка для холодной прокатки металлов.

Профессорами Р.Н. Хлесткиным и А.И. Самойловым разработан новый эффективный поглотитель нефтепродуктов и ряд устройств для локализации и ликвидации нефтяных разливов.

Большой вклад в изучение фракционирования углеводородных газов внёс кандидат технических наук Б.К. Марушкин, по результатам его исследований проводились реконструкции газодиффузионных установок на Уфимском НПЗ.

Под руководством доктора технических наук, профессора Ахметова А.Ф. разработаны оригинальные технологии производства высокооктановых бензинов без вовлечения в их композиции антидетонаторов, содержащих свинец. Специалист в области теории и технологии глубокой переработки нефтяного сырья, химической кинетики, моделирования и оптимизации химико-технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии.

А.Ф. Ишкильдиным совместно со специалистами ОА «Ново-Уфимского НПЗ» внедрена в промышленность технология висбрекинга асфальта пропановой деасфальтизации.

На основе работ Р.Х. Мухутдинова и профессора И.А. Самойлова по теоретическим проблемам адсорбционных процессов и каталитической очистки отходящих газов построены блоки очистки газов на Ново-Уфимском НПЗ, АО «Уфанефтехим».

Разработанные профессором К.Ф. Богатых новые контактные устройства для ректификации и энергосберегающих технологий были внедрены на Салаватском и Орском НПЗ и Пермском нефтехимкомбинате.

Огромен и неоценим вклад учёных в развитие отечественной нефтеперерабатывающей промышленности и перспективы развития этой отрасли хватит ещё не на одно поколение химиков.

Контрольные вопросы

1. Назовите факторы, способствующие раннему зарождению нефтепереработки в России.
2. С какого открытия начались широкие исследования в области химии нефти?
3. Кто автор первых рекомендаций по оптимальным схемам переработки нефти для российских нефтепереработчиков?
4. Назовите автора процесса пиролиза.
5. Что показал экономический анализ эффективности использования нефти, выполненный Рагозиным В.И.?
6. Кто изобрёл форсунку, и какое значение это открытие имело для уменьшения загрязнений окружающей среды?
7. Кто автор процесса термического крекинга?
8. Назвать учёных республики Башкортостан, внесших вклад в развитие нефтепереработки.

## **Тема 2. 1. 2 Характеристика нефтеперерабатывающей промышленности**

Нефтеперерабатывающая промышленность - отрасль тяжёлой промышленности, охватывающая переработку нефти и газовых конденсатов и производство высококачественных товарных нефтепродуктов: моторных и энергетических топлив, смазочных масел, битумов, нефтяного кокса, парафинов, растворителей, элементарной серы, термогазойля, нефтехимического сырья и товаров народного потребления.

Промышленная переработка нефти и газовых конденсатов на современных нефтеперерабатывающих завода (НПЗ) осуществляется путём сложной многоступенчатой физической и химической переработки на отдельных или комбинированных крупнотоннажных технологических процессах (установках, цехах), предназначенных для получения различных компонентов или ассортимента товарных нефтепродуктов.

Существует три основных направления переработки нефти:

- 1) топливное;
- 2) топливно-масляное;
- 3) нефтехимическое или комплексное (топливно-нефтехимическое или топливно-масляное - нефтехимическое).

При топливном направлении нефти и газовый конденсат в основном перерабатываются на моторные и котельные топлива. Переработка нефти на НПЗ топливного профиля может быть глубокой и неглубокой. Технологическая схема НПЗ с неглубокой переработкой отличается небольшим числом технологических процессов и небольшим ассортиментом нефтепродуктов. Выход моторных топлив по этой схеме не превышает 55 - 60 % масс. и зависит в основном от фракционного состава перерабатываемого нефтяного сырья. Выход котельного топлива составляет 30 - 35 %.

При глубокой переработке стремятся получить максимально высокий выход высококачественных моторных топлив путём вовлечения в их производство остатков атмосферной и вакуумной перегонки, а также нефтезаводских газов. Выход котельного топлива в этом варианте сводится к минимуму. Глубина переработки нефти при этом достигается до 70 - 90 % масс.

По топливно-масляному варианту переработки нефти наряду с моторными топливами получают различные сорта смазочных масел. Для производства последних подбирают обычно нефти с высоким потенциальным содержанием масляных фракций с учётом их качества.

Нефтехимическая и комплексная переработка нефти предусматривает наряду с топливами и маслами производство сырья для нефтехимии (ароматические углеводороды, парафины, сырьё для пиролиза и др.), а в ряде случаев - выпуск товарной продукции нефтехимического синтеза.

Выбор конкретного направления, соответственно схем переработки нефтяного сырья и ассортимента выпускаемых нефтепродуктов обуславливается прежде всего качеством нефти, её отдельных топливных и масляных фракций, требованиями на качество товарных нефтепродуктов, а также потребностями в них данного экономического района.

Первый в мире нефтеперегонный завод для превращения «чёрной» нефти в «белую» путём перегонки в кубах периодического типа был построен крепостными крестьянами - братьями Дубиниными в 1823 г. вблизи города Моздока. Получаемый при этом дистиллят (фотоген) был впоследствии назван керосином. Легко испаряющийся головной продукт перегонки - бензин и тяжёлый остаток - мазут сжигали в «мазутных»

ямах, так как не находили применения. В 1869 г. в Баку было уже 23 нефтеперегонных завода, а в 1873 г. - 80 заводов, способных вырабатывать 16350 т керосина в год. Полученный керосин по Каспийскому морю и Волге вывозился в северные районы России и в страны Ближнего Востока.

В 1876 г. по методу, разработанному Д.И. Менделеевым, впервые в мире было организовано промышленное производство смазочных масел из мазута перегонкой в вакууме или токе водяного пара. Нефтяные масла стали вытеснять животные жиры и растительные масла из всех отраслей техники. Русские минеральные масла широко экспортировались за границу и расценивались как самые высококачественные.

Нефтеперегонные заводы появились и в других странах в 40 - х гг. 19 века: Д. Юнг начал перегонку нефти в 1848 г. в Англии, в 1849 г. С. Кир - в Пенсильвании (США). Во Франции первый завод построен в 1854 г. А.Г. Гирном. В 1866 г. Д. Юнг взял патент на способ получения керосина из тяжёлых нефтей перегонкой под давлением, названной крекингом.

Непрерывная перегонка нефти в кубовых батареях, разработанная А.А. Тавризовым, была осуществлена в 1883 г. на заводе братьев Нобель в Баку. На этих кубах были установлены дефлегматоры, устроенные в виде двух цилиндров, вложенных один в другой. В 1891 г. В.Г. Шухов и С.П. Гаврилов разработали аппарат для крекинг - процесса (проводимого при повышенных давлении и температурах). Они впервые предложили нагрев нефти осуществлять не в кубах, а в трубах печей при вынужденном её движении - прообраз современных трубчатых установок непрерывного действия. Их научные и инженерные решения были повторены У.М. Бартоном при сооружении крекинг - установки в США в 1915 - 1918 гг.

Изобретение в последней четверти 19 века двигателя внутреннего сгорания (бензинового и дизельного) и применение его во многих отраслях промышленности и на транспорте способствовали новому качественному скачку в развитии нефтепереработки. Бензин, ранее не находивший применения, стал одним из важнейших продуктов, увеличение производства которого требовало роста добычи нефти и совершенствования технологии её переработки. С развитием дизельного двигателя появилась необходимость в дизельном топливе, являющимся промежуточной фракцией нефти между керосином и мазутом.

К 1917 г. нефтеперерабатывающие предприятия России были сосредоточены в основном на Кавказе: в Баку их было 53, в Грозном - 6. Больше половины добывающих и перерабатывающих нефть предприятий принадлежала иностранному капиталу.

В 1928 г. нефтяная и нефтеперерабатывающая промышленности бывшего СССР завершили восстановительный период, вызванный последствиями гражданской войны. Началось интенсивное строительство новых нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Большое народнохозяйственное значение имело открытие месторождений нефти и газа в Волго-Уральской нефтегазоносной области. С целью приближения НПЗ к центрам потребления нефтепродуктов были построены 14 новых заводов: в Ишимбае, Уфе, Саратове, Краснодаре, Орске, Одессе, Херсоне и Хабаровске, Батуми, Ухте Туапсе, Бердянске и Москве. Взамен устаревших кубовых батарей на НПЗ внедрялись высокопроизводительные трубчатые установки прямой перегонки нефти (производительностью 500 - 600 тыс. т в год), термического крекинга мазутов, производства авиационных и автотракторных масел. В годы Великой Отечественной войны 1941 - 1945 гг. нефтеперерабатывающая промышленность обеспечивала фронт и тыл горючими и смазочными материалами.

В годы Великой Отечественной войны многие южные НПЗ были эвакуированы в восточные районы страны (в Сызрань, Красноводск, Гурьев, Комсомольск-на-Амуре, Пермь). Интенсивному развитию нефтеперерабатывающей промышленности в военные и послевоенные годы способствовало открытие и освоение крупных месторождений нефти в Урало-Поволжском районе. Так, Ишимбайский НПЗ был пущен в 1936 году, всего через год после начала промышленной добычи нефти на востоке страны. На этом НПЗ впервые в промышленных масштабах была освоена технология переработки сернистых нефтей. В 1938 г. вступил в эксплуатацию Уфимский крекинг - завод - крупнейший в то время и оснащённый передовой в мире технологии химической переработки сернистых, а затем и высокосернистых нефтей Урало - Поволжья.

В послевоенный период в Российской Федерации создана мощная нефтеперерабатывающая промышленность, производящая моторные топлива, смазочные материалы, битумы, кокс, а также продукты нефтехимии.

Нефтепереработка страны в послевоенные годы (1945 - 1970 гг.) получила дальнейшее значительное развитие строительством ещё ряда новых мощных НПЗ: в Салавате, в Уфе (два), в Самаре (два), в Волгограде, в Рязани, в Омске, в Ачинске, в Ангарске, в Киришах, в Новополоцке и Мозыре (Белоруссия), в Кременчуге (Украина). С открытием новых крупнейших месторождений нефти в Западной Сибири были расширены мощности старых заводов и были построены новые НПЗ в Лисичанске (Украина), Мажейкяйе (Литва), Павлодаре и Чимкенте (Казахстан), Чарджоу (Туркменистан) и др.

## Современное состояние и проблемы развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России

Общей современной тенденцией в структуре использования нефти в мировой экономике является снижение доли ее потребления в электро- и теплоэнергетике в качестве котельно-печного топлива и увеличение - в качестве транспортного моторного топлива и нефте-химического сырья.

Структура использования нефти в мировой экономике, % масс.

Транспорт	52
в.т.ч. автомобильный	40
Электро- и теплоэнергетика (котельное топливо)	35
Нефтехимия	8,0
Неэнергитическое использование (масла, битум, парафины, кокс)	5,0

Объемы переработки нефти в мире за последние годы изменялись почти пропорционально темпам ее добычи. В период «нефтяного бума» (1960 - 1970 гг.) при наличии дешевой ближневосточной и латиноамериканской нефти число и суммарные мощности НПЗ в мире увеличивались исключительно быстрыми темпами. При этом на НПЗ развитых стран (за исключением США), а также стран Латинской Америки, Ближнего и Среднего Востока и Африки преимущественное распространение получили схемы с неглубокой и умеренной глубиной нефтепереработки. В США вследствие традиционно высокого уровня потребления моторных топлив и наличия дешевых ресурсов природного газа и угля осуществлялась глубокая переработка нефти.

Качественный и количественный скачок в тенденциях развития мировой нефтепереработки произошел на рубеже 1970 - 1980 гг., когда резкое повышение цен на нефть привело к сокращению ее добычи и потребления в качестве котельно-печного топлива и тем самым переориентации на углубленную переработку и глубокую переработку нефти. После 1979 г. объемы переработки нефти, суммарные мощности, а также число НПЗ постепенно уменьшались. При этом преимущественно закрывались маломощные, менее рентабельные НПЗ. Естественно, это привело к некоторому росту удельной мощности НПЗ. Снижение объемов нефтедобычи привело к появлению избытка мощности НПЗ, преимущественно по процессам прямой перегонки нефти, которые подвергались реконструкции под другие вторичные процессы. Однако вопреки пессимистическим прогнозам объемы добычи и переработки нефти в мире к концу истекшего века вновь несколько увеличились и достигли уровня 1979 г. - 3,2 - 3,3 млрд. т/год.

По суммарным мощностям НПЗ и объемам перерабатываемой нефти ведущее место принадлежит США.

Сверхглубокая степень переработки нефти, ярко выраженный «бензиновый» профиль НПЗ США достигается широким использованием вторичных процессов, таких как каталитический крекинг ( $\approx 36\%$ ), каталитический риформинг ( $\approx 19\%$ ), гидроочистка ( $\approx 41\%$ ), гидрокрекинг (9,3%), коксование, алкилирование, изомеризация и др. Наиболее массовый продукт НПЗ США – автомобильный бензин (42% на нефть). Соотношение бензин : дизельное топливо составляет 2:1. Котельное топливо вырабатывается в минимальных количествах – 8% на нефть. Глубокая ( $\approx 93\%$ ) степень переработки нефти в США обусловлена применением прежде всего каталитического крекинга вакуумного газойля и мазутов, гидрокрекинга и коксования. По мощности этих процессов США существенно опережают другие страны мира.

Из промышленно развитых стран наиболее крупные мощности НПЗ имеют: в Западной Европе - Италия, Франция, Германия и Великобритания; в Азии - Япония, Китай и Южная Корея.

НПЗ развитых стран Западной Европы и Японии характеризуются меньшей, чем у США, глубиной переработки нефти, что обуславливается необходимостью по климатическим условиям производства большого количества печного топлива.

Таблица 2 – Технологическая структура мощностей переработки нефти в мире

Мощность процесса	Мир в целом	Россия	США	Западная Европа	Япония
Первичная переработка нефти, млн. т/г	4059,6	273,1	831,0	739,6	244,8
Углубляющие переработку нефти, % к мощности к первичной переработке	40,7	20,1	71,7	42,7	29,3
Каталитический крекинг	17,9	5,9	35,9	15,7	17,1
Гидрокрекинг	5,6	0,4	9,3	6,3	3,5
Термический крекинг+ висбрекинг	3,3	5,3	0,4	12,3	-
Коксование	5,5	1,9	14,7	2,6	2,1
Производства битутума масел	2,7	3,7	3,7	3,0	2,9
прочих	1,0	1,5	1,1	1,0	0,9
	2,7	1,4	6,6	1,8	2,8
Повышающие качество продукции, % к мощности первичной переработке	45,0	36,36	75,0	60,0	88,6
Каталитический риформинг	11,8	11,3	18,6	12,6	12,9
Гидроочистка бензиновых фракций (без риформинга)	4,4	-	4,6	10,7	3,3
дистиллятов	20,9	24,5	38,5	27,1	48,2
остатков и тяжёлых газойлей	4,4	0	4,1	5,7	23,1
Алкилирование	1,9	0,1	5,8	1,3	0,7
Каталитическая изомеризация	1,3	0,4	2,7	2,2	0,3
	0,3	0,06	0,7	0,4	0,1

Производство МТБЭ					
Все вторичные процессы, % к мощности первичной переработки	85,7	56,46	146,7	102,74	117,9

Соотношение бензин : дизельное топливо на НПЗ Западной Европы в пользу дизельного топлива, поскольку в этих странах осуществляется интенсивная дизелизация автотранспорта. По насыщенности НПЗ вторичными процессами, прежде всего углубляющими переработку нефти, западноевропейские страны значительно уступают США. Доля углубляющих нефтепереработку процессов (КК, ТК, ГК и алкелирование) на НПЗ США и Западной Европы составляет соответственно 72 и 43 %.

Для увеличения выхода моторных топлив в ряде стран мира реализуется программа широкого наращивания мощностей процессов глубокой переработки нефти, прежде всего установок каталитического крекинга. Так, доля каталитического крекинга от мощности первичной переработки нефти на начало XX в. достигла (в%):

Колумбия	38,1
США	35,9
Китай	31,9
Австралия	30,0
Аргентина	28,3
Бразилия	27,9
Великобритания	26,3

В странах-экспортерах нефти наиболее крупными мощностями НПЗ обладают Саудовская Аравия, Мексика, Бразилия, Венесуэла и Иран. Характерная особенность нефтепереработки в этих странах - низкая глубина переработки нефти (выход светлых около 50 %) и соответственно малая насыщенность НПЗ вторичными процессами. Однако в последние годы и среди них наметилась тенденция к углублению нефтепереработки. Так, доля каталитического крекинга на НПЗ Бразилии и Венесуэлы к 1994 г. достигла соответственно 27 и 20 %. НПЗ бывшего СССР, построенные до 1950 г., были ориентированы на достаточно высокую глубокую переработку нефти. В 1960 - 1970 гг. в условиях наращивания добычи относительно дешевой нефти в Урало-Поволжье и Западной Сибири осуществлялось строительство новых НПЗ, преимущественно по схемам неглубокой переработки нефти и частично углубленной переработки нефти, особенно в Европейской части страны. Развитие отечественной нефтепереработки шло как количественно, т.е. путем строительства новых мощностей, так и качественно - за счет строительства преимущественно высокопроизводительных и комбинированных процессов и интенсификации действующих установок. Причем развитие отрасли шло при



ухудшающемся качестве нефтей (так, в 1980 г. доля сернистых и высоко сернистых нефтей достигла – 84 %) и неуклонно возрастающих требованиях к качеству выпускаемых нефтепродуктов.

В последние годы перед распадом Советского Союза правительство СССР основное внимание уделяло строительству новых высокоэффективных НПЗ последнего поколения в союзных республиках: Литве (Мажейкяйский, 1984 г. пуска, мощность 13,3 млн. т); Казахстане (Чимкентский, 1984 г. пуска, мощность 6,6 млн. т, Павлодарский, 1978 г. пуска, мощность 8,3 млн. т); Туркмении (Чарджоуский, 1989 г. пуска, мощность 6,5 млн. т) на базе комбинированных установок ЛК-бу, КТ-1 и др. России от бывшего СССР достались 26 морально и физически стареющих НПЗ. Из них восемь было пущено в эксплуатацию до Второй мировой войны, пять - построены до 1950 г, еще девять - до 1960 г. Таким образом, 23 из 26 НПЗ эксплуатируются более 40 - 70 лет и, естественно, требуется обновление оборудования и технологии. Российским НПЗ необходимы срочная реконструкция, существенное увеличение мощности каталитических процессов, повышающих глубину переработки нефти и качество выпускаемых нефтепродуктов.

Таблица 3 - Проектная характеристика НПЗ России

НПЗ	Наличие (+) вторичных процессов переработки									
	Год выпуска	Мощность	КК	ТК	ГК	ЗК	КР	ГО	БП*	МП**
Ново-Ярославский	1927	16,1	+	+	-	-	+	+	+	+
Ухтинский	1933	5,8	-	+	-	-	+	-	+	+
Саратовский	1934	10,1	-	+	-	-	+	+	+	-
Орский	1935	7,2	-	-	-	-	+	-	+	+
Хабаровский	1936	4,3	-	+	-	-	+	-	+	-
Московский	1938	12,0	+	-	-	-	+	+	+	-
Уфимский	1938	11,5	+	+	-	-	+	+	+	-
Грозненский	1940	20,2	+	+	-	-	+	+	-	-
Комсомольский	1942	5,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Куйбышевский	1943	7,4	+	+	-	-	+	+	-	-
Ново-Куйбышевский	1946	17,0	+	+	-	+	+	+	+	+
Краснодарский	1948	2,7	-	+	-	-	+	-	+	+
Туапсинский	1949	2,2	-	-	-	-	+	-	-	-

Ново-Уфимский	1951	17,4	+	+	-	+	+	+	+	+
Салаватский	1952	11,5	+	+	-	-	+	+	+	-
Омский	1955	26,8	+	+	+	+	+	+	+	+
Ангарский	1955	23,1	+	+	-	+	+	+	+	+
Кстовский	1956	22,0	-	-	-	-	+	+	+	+
Волгоградский	1957	9,0	-	+	-	+	+	+	+	+
Уфанефтехим	1957	12,0	+	+	+	-	+	+	+	+
Пермский	1958	13,5	+	+	-	+	+	+	+	+
Сызранский	1959	10,8	+	+	-	-	+	+	+	+
Рязанский	1960	17,2	+	+	-	-	+	+	+	-
Киришский	1966	20,2	-	-	-	-	+	+	-	-
Нижекамский	1980	7,8	-	-	-	-	-	-	+	-
Ачинский	1981	7,0	-	-	-	-	-	+	+	-

\* - Битумное производство.

\*\* - Масляное производство.

Наиболее массовым нефтепродуктом в стране все еще остается котельное топливо ( $\approx 27\%$ ). Первым по объему выпуска нефтепродуктов является дизельное топливо (28,4%), Объем производства бензинов (15,6%) ниже, чем дизельное топливо (соотношение бензин : дизельное топливо составляет - 1 : 1,8). Глубина нефтепереработки за последнее десятилетие практически не изменилась и застыла на уровне 65%.

По оснащенности вторичными процессами, прежде всего углубляющими нефтепереработку, НПЗ страны значительно отстают от развитых стран мира. Так, суммарная доля углубляющих нефтепереработку процессов коксования, каталитического крекинга и гидрокрекинга в нефтепереработке России составляет всего 8,2%, т. е. на порядок ниже, чем на НПЗ США. Более половины из установок прямой перегонки нефти не оснащены блоком вакуумной перегонки мазута. В составе отечественных НПЗ нет ни одного внедренного процесса по каталитической переработке гудронов в моторные топлива. Эксплуатируемые на НПЗ страны установки гидрокрекинга приспособлены лишь для переработки вакуумных газойлей.

Таблица 4 - Структура производства нефтепродуктов в России

Нефтепродукты	млн. т	% от нефти
Переработка нефти	195,0	100,0
Выпуск нефтепродуктов:		
Моторные топлива	93,0	47,7
в т. ч. бензины	30,4	15,6
дизельные топлива	55,4	28,4
реактивные топлива	7,2	3,7
Котельные топлива	53,3	27,3

Битум	3,8	1,95
Кокс	1,1	0,56
Масла	2,64	1,36
Другие	41,2	21,1

На отечественных НПЗ относительно благополучное положение с оснащённостью процессами облагораживания топливных фракций нефти, такими как каталитический риформинг и гидроочистка, что позволяет обеспечить выпуск удовлетворительно качественных нефтепродуктов. Однако, несмотря на заметное повышение качества наших нефтепродуктов и продукции нефтехимии, они пока уступают лучшим мировым образцам. Мы уступаем и по важнейшим технико-экономическим показателям процессов: металлоёмкости, энергозатратам, занимаемой площади, уровню автоматизации производства, численности персонала и др. Даже разработанные и внедрённые в последние годы высокопроизводительные процессы и каталитические системы существенно уступают по этим показателям лучшим зарубежным аналогам. Неудовлетворительно обстоит дело на НПЗ и в отношении отбора светлых нефтепродуктов от потенциала, что приводит к значительному недобору дизельных фракций на атмосферных колоннах. Отечественные катализаторы значительно уступают зарубежным аналогам по активности, стабильности, селективности и другим показателям.

Одной из острейших на НПЗ России является проблема быстрого обновления и модернизации устаревшего оборудования, машин и отдельных процессов с доведением их до современного мирового уровня. Необходимы новые технологии и новая техника, замена физически и морально устаревших технологических процессов на более совершенные в техническом и более чистые в экологическом отношении безотходные процессы глубокой и комплексной переработки нефтяного сырья.

С учетом ключевых проблем отечественной нефтепереработки на перспективу можно сформулировать следующие основные задачи:

- существенное углубление переработки нефти на основе внедрения малоотходных технологических процессов производства высококачественных экологически чистых моторных топлив из тяжёлых нефтяных остатков (ТНО) как наиболее эффективного средства сокращения ее расхода;
- дальнейшее повышение и оптимизация качества нефтепродуктов;
- дальнейшее повышение эффективности технологических процессов и НПЗ за счет технического перевооружения производств, совершенствования технологических схем, разработки и внедрения высокоинтенсивных ресурсо- и энергосберегающих технологий, активных и селективных катализаторов;

- опережающее развитие производства сырьевой базы и продукции нефтехимии;
- освоение технологии и увеличение объема переработки газовых конденсатов, природных газов и других альтернативных источников углеродного сырья и моторных топлив.

Развитие отрасли будет реализовываться на основе укрупнения единичных мощностей, энерготехнологического комбинирования процессов и комплексной автоматизации с применением ЭВМ с обеспечением требуемой экологической безопасности производств. Эти направления являются генеральной линией технологической политики нефтепереработки и нефтехимической промышленности в стране.

3) природный газ. Контрольные вопросы

1. Перечислить этапы развития отечественной нефтяной и газовой промышленности.
2. Перечислить основные направления переработки нефти.
3. Рассказать вкратце историю возникновения и развития отечественной нефтеперерабатывающей промышленности.

**Тема 2. 1. 3 Сырьевая база нефтеперерабатывающей промышленности. Сырьевая база нефтепереработки включает в себя:**

- 1) нефть;
- 2) газовый конденсат (бензин - 45 %, керосиногазойлевая фракция - 27 %, мазут - 28 %); Мировые извлекаемые запасы нефти оцениваются в 139,5 млрд. т (т.е. 208,5 млрд. т у.т.). Из них 66,4 % расположено в странах Ближнего и Среднего Востока. Для этого региона характерно не только наличие огромных запасов нефти, но и концентрация их преимущественно на уникальных (более 1 млрд. т) и гигантских (от 300 млн. т до 1 млрд. т) месторождениях с исключительно высокой продуктивностью скважин. Среди стран этого региона первое место в мире занимает Саудовская Аравия по этому показателю, где сосредоточено более четверти мировых запасов нефти. Огромными запасами нефти в этом регионе обладают Ирак, Иран, Кувейт, и Абу - Даби - арабские страны, каждая из которых владеет почти десятой частью мировых запасов.

Второе место среди регионов мира занимает Американский континент - 15,3 % мировых извлекаемых запасов нефти. Наиболее крупными запасами нефти обладают Венесуэла, Мексика, США, Аргентина, Бразилия.

Извлекаемые запасы нефти в Африке составляют 6,3 %, в т.ч. Ливии - 2,9; Нигерии - 1,5; Алжире - 0,9 %.

До недавнего времени считалось, что Западная Европа бедна нефтью и газом. Но в последние три десятилетия были открыты крупные их месторождения в акватории

Северного моря, главным образом в британских (0,5 млрд. т) и норвежских (1,5 млрд. т) территориях. В Азиатско-тихоокеанском регионе промышленными запасами нефти обладают Китай (2,35 %), Индонезия (0,5 %), Индия, Малайзия и Австралия (в сумме 1 % от мировых). Восточно-Европейские бывшие социалистические страны и бывший СССР владеют 5,8 % извлекаемых запасов нефти, в т.ч. бывший СССР - 5,6; Россия 4,76 %, т.е. 6,64 млрд. т. В мире насчитывается в настоящее время более 25 тыс. нефтяных месторождений, имеющих промышленное значение, 29 из них являются уникальными сверхгигантами. Среди них в четырёх месторождениях сконцентрировано почти 30 млрд. т (22 %) извлекаемых запасов. Большинство уникальных и гигантских (их 45 в мире) месторождений нефти находятся в странах Среднего Востока и латинской Америки.

Таблица 5 - Уникальные нефтяные месторождения мира (с запасом более 1 млрд. т)

Месторождение	Страна	Начальные запасы, млрд. т
Гавар	Саудовская Аравия	10,2
Бурган	Кувейт	9,9
Боливар	Венесуэла	4,4
Сафания - Харджи	Саудовская Аравия	4,1
Румайла	Ирак	2,7
Ахваз	Иран	2,4
Киркук	Ирак	2,2
Марун	Иран	2,2
Гачсаран	Иран	2,1
Ата - Джари	Иран	1,9
Абхайк	Иран	1,7
Чиконтчеп	Мексика	1,6
Манифа	Саудовская Аравия	1,5
Латунильяс	Венесуэла	1,5
Прадхо - Бей	США (шт. Аляска)	1,4
Хасси - Мессауд	Алжир	1,4
Ферейдун - Марджин	Иран	1,4
Биби - Хакиме	Иран	1,2
Хуроме	Саудовская Аравия	1,2
Катиф	Саудовская Аравия	1,2
Бу - Хаса	ОАЭ	1,2
Бермудес	Мексика	1,1
Сарир	Ливия	1,1
Раудатайн	Иран	1,0
Минас	Индонезия	≈1,0
Шуайба	Саудовская Аравия	≈1,0
Бери	Саудовская Аравия	≈1,0
Экофиск	Норвегия	≈1,0
Бачакеро	Венесуэла	≈1,0

Самыми крупными из уникальных нефтяных месторождений мира являются Гавар и Большой Бурган. Месторождение Гавар Саудовской Аравии с извлекаемым запасом нефти 10,2 млрд. т (что превышает суммарные запасы всех месторождений бывшего

СССР) открыто в 1948 г. Длина его 225 км, ширина от 16 до 25 км, глубина залегания пластов 1550 - 1750 м. Дебит скважин достигает 1500 т/сут. Большой Бурган (Кувейт) с начальным извлекаемым запасом нефти 9,9 млрд. т выявлен в 1938 г. Глубина залегания пласта 1700 - 2300 м. Суточный дебет скважин достигает 1500 - 2000 т. Эти два месторождения представляют собой как бы гигантский подземный резервуар с нефтью и являются баснословным богатством для маленьких арабских стран.

Если посмотреть на географию месторождений нефти и газа, то нетрудно заметить, что многие из них морские. Считается, что потенциальные морские ресурсы углеводородного сырья составляют более половины общемировых. В наши дни нефть и газ обнаружены на дне всех 5 океанов. В т.ч. Антарктиде. Сегодня добыча морской нефти достигла примерно одной трети от общей её добычи. Основная часть начальных разведанных запасов и современная добыча углеводородного сырья на шлейфе принадлежит пяти регионам: Персидский залив, озеро Маракайбо (принадлежит Венесуэле и Колумбии), мексиканский залив, Каспийское и Северное море.

Мировые извлекаемые запасы природного газа оцениваются в 144,8 трлн. м<sup>3</sup> (171 млрд. т у.т.). По разведанным запасам природного газа первое в мире место занимает бывший СССР - 39% от мировых, в том числе Россия - 33 %. Почти одна треть общемировых его запасов приходится на Ближний и Средний Восток, где он добывается преимущественно попутно с нефтью, т.е. на страны, обладающие крупными месторождениями нефти: Иран (15,8 % от общемировых запасов - 2-е место в мире), Абу - Даби (4,0 %), Саудовская Аравия (3,7 %) и Кувейт (1,0 %).

В Азиатско-тихоокеанском регионе значительными ресурсами газа обладают Индонезия, Малайзия, Китай, Индия, Австралия.

Достаточно большие запасы (6,8 %) газа размещены в Африке, прежде всего в таких странах, как Алжир (2,6 %), Нигерия (2,2 %) и Ливия (0,9 %).

Американский континент содержит 10,1 % от общемировых запасов природного газа, в т.ч. США - 3,2 % (5-е место), Венесуэла - 2,8 %, Канада - 1,3 % и Мексика - 1,2 %.

Западная Европа обладает 3,3 % от мировых запасов природного газа, в т.ч. Норвегия - 1,0 %, Нидерланды - 1,2 % и Великобритания - 0,5 %.

Уникальных месторождений природного газа в мире насчитывается 11, из них в России находится 7.

Таблица 6 - Уникальные газовые месторождения мира (с запасом более 1 трлн. м<sup>3</sup>)

Месторождения	Страна	Начальные запасы, трлн. м <sup>3</sup>
Уренгойское	Россия	4,00

Ямбургское	Россия	3,78
Штокманское	Россия	3,00
Медвежье	Россия	1,55
Харасавейское	Россия	-
Заполярье	Россия	2,60
Астраханское	Россия	-
Оренбургское	Россия	1,78
Манхандл-Хьюготон	США	2,00
Слохтерен	Нидерланды	1,65
Пазенун	Иран	1,40
Хасси-Рмель	Алжир	1,00

#### Контрольные вопросы

1. Каковы мировые извлекаемые запасы нефти, природного газа?
2. Сколько уникальных в мире и России месторождений нефти и газа можете назвать?
3. Назвать 10 наиболее крупных стран мира по извлекаемым запасам нефти и газа.

### **Глава 2. 2 Углубление переработки нефти — основная задача нефтеперерабатывающей промышленности**

1. Динамика и география добычи горючих ископаемых.
2. Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов.
3. Необходимость углубления переработки нефти. Углубляющие процессы.
4. Вариант технологической схемы углубления переработки нефти (мазута).

#### **Тема 2. 2. 1 Динамика и география добычи горючих ископаемых**

Таблица 7 - Динамика мировой добычи первичных энергоресурсов

Энергоресурсы	1975 г.	1979 г.	1985 г.	1990 г.	1995 г.	2000 г.
Нефть, млрд. т	2,9	3,22	2,8	3,1	3,1	3,23
Газ, трлн. м <sup>3</sup>	1,4	1,6	1,7	1,9	2,1	2,37
Уголь каменный, млрд. т	2,4	2,8	3,0	3,4	3,6	-
бурый, млрд. т	0,9	1,0	1,1	1,3	0,9	-

Наивысшего уровня - 3220 млн. т мировая добыча нефти достигла в 1979 г. К 1985 г. она упала до 2800 млн. т, однако в последующие годы несколько повысилась и стабилизировалась. Основными причинами снижения темпов роста и объёмов производства нефти являются:

1. Ограниченность запасов нефти. При сохранении объёмов добычи на уровне 1979 г. и выше невозобновляемых запасов хватит всего лишь на несколько десятилетий.
2. Неравномерность распределения запасов нефти. Основные запасы и добыча приходится на Ближний и Средний Восток (Саудовская Аравия, Иран, Ирак, Кувейт, Абу - Даби и др.), Северную Африку (Ливия, Алжир, Нигерия, Египет и др.), а также

Латинскую Америку (Венесуэла, Мексика, Бразилия, Аргентина и др.). До организации ОПЭК - объединения 13 стран - экспортёров нефти (1960 г.), международные нефтяные монополии устанавливали низкие цены на нефть (например, всего 17 долларов за тонну в 1972 г.). Страны ОПЭК стали периодически повышать цену на нефть (до 248 долларов за тонну в 1980 г.), а также ограничивать её объёмы добычи.

Однако в конце 1985 - начале 1986 г. на международном рынке цены на нефть резко упали (до 60 - 70 долларов за тонну, т.е. в 3 - 4 раза). Столь резкое падение мировых цен последовало из-за отсутствия должного единения среди ОПЭК и противодействия капиталистических стран, а также в результате разработки и реализации программы экономии нефти. Для противодействия ОПЭК в 1974 г. было создано международное агентство по энергетике (МЭА). Для подрыва позиций ОПЭК в конце 1985 г. США, Англия, Норвегия и некоторые другие страны стали поставлять ежедневно на рынок значительные количества нефти из стратегических запасов. В этой сложной ситуации страны ОПЭК предприняли меры по защите своих интересов, такие как дальнейшее сокращение квоты добычи нефти и др., что привело к повторному повышению мировых цен на нефть (в 1987 г. мировая цена на нефть повысилась до 131 доллара за тонну).

3. Удорожание добычи нефти. Старые нефтяные месторождения постепенно истощаются, и существенно снижается дебит скважин. Нефть приходится откачивать насосами, выдавливать из пластов водой, воздействовать на неё химическими реагентами. Тем не менее в недрах остаётся более половины нефти (современный коэффициент извлечения нефти в мире составляет 30 - 35 %). Новые месторождения нефти открывают, как правило, в труднодоступных, малообжитых отдалённых районах (Сахара, Западная Сибирь) либо большей глубине морского шельфа.

4. Развитие атомной и гидроэнергетики, использование возобновляемых энергоресурсов (энергия солнца, моря, ветра, геотермальных вод, растительного сырья и др.). Широкое использование энергосберегающих технологий и снижение удельной энергоёмкости промышленных производств и процессов. Развитие применения альтернативных (нефтяных) топлив и др.

Мировая добыча газа по сравнению с добычей нефти развивалась после 1945 г. более быстрыми темпами и достигла к 1985 г. 1700 млрд. м<sup>3</sup>, или в нефтяном эквиваленте (н.э.) - 153 млн. т н.э. Мировая добыча газа в отличие от нефти в последующие годы и до настоящего времени продолжала расти и достаточно быстрыми темпами. В 2000 г. добыча газа в мире достигла 2,37 трлн. м<sup>3</sup>.

Добыча и переработка нефти в России.



60 - 70-е годы. Направленность на неглубокую переработку нефти. Но качество основных нефтепродуктов повышалось: с 1968 года начался выпуск АИ 93, доля неэтилированных бензинов составила до 40%, увеличивается доля малосернистых дизельных топлив. Качество масел и сейчас отстаёт от мирового уровня, в основном, из-за недостатка мощностей по производству высокоэффективных присадок.

Рост объёмов добычи и переработка нефти за 12 лет, с 1975 года по 1987 год составил 1,25 раза. В 1988 - 89 году наблюдается стабилизация в нефтепереработке, а затем спад, вызванный падением добычи нефти.

В 90-х годах наблюдается спад в добыче и переработке нефти. Неплатежи, непомерные ставки за кредиты, отсутствие государственных инвестиций приводит к тому, что предприятия не могли производить работы по модернизации и реконструкции производств.

В 1993 году снижение объёма переработки по сравнению с 1992 годом составило 14 %. Особую актуальность приобретают работы, которые при незначительных затратах дают некоторую отдачу.

В 1994 году объём переработки нефти уменьшился по сравнению с 1993 г. на 38,2 млн. т.

В 1995 году объём переработки нефти - 174,6 млн. т. Снижение по сравнению с 1994 годом незначительное и не по всем заводам («Салаватнефтеоргсинтез» - 113,6 %, Ново-Уфимский НПЗ - 94 %).

В 1996 году объём производства продукции сократился на 0,8 % (в 1995 - на 2,5 %). Суммарный объём добычи нефти и газового конденсата составил 301 млн. т. Экспорт российской нефти - 102 млн. т (на 6,2 % больше, чем в 1995 году). Кризис неплатежей продолжается. Предложено проводить взаимозачёты товарных нефтепродуктов, привлекать для таких продаж коммерческие структуры (по «Салаватнефтеоргсинтез» первичная переработка нефти составила 97,5 % по сравнению с 1995 годом).

Важнейшая проблема - снижение содержания серы в котельном топливе до 3,5 %, что вызвано экологическими проблемами, коррозией и низким коэффициентом полезного действия тепловых установок.

Многие виды вырабатываемых в стране нефтепродуктов не соответствуют мировому уровню, потребность крупнейших городов в неэтилированном бензине отстаёт от мирового уровня. Необходим быстрый выпуск дизельного топлива с содержанием серы менее 0,05 %. Доля процессов алкилирования и изомеризации, производство метилтретбутилового эфира значительно ниже мирового уровня.

Экстенсивное развитие нефтепереработки привело к неблагоприятной возрастной структуре основных фондов.

Нефтеперерабатывающая промышленность - крупнейший потребитель энергоресурсов. Суммарное потребление энергии составляет 8 - 8,2 % от объёма переработки нефти. Необходимы затраты энергии разных видов:

топливо 55 - 57 %, тепловая энергия - 32 - 35%, электроэнергия - 10 - 17 %. Всё это говорит о необходимости ведения работ по энергосбережению.

Наличие значительного числа морально устаревшего оборудования приводит к значительным потерям нефти и нефтепродуктов: от 1,1 % до 1,7 % от объёма перерабатываемой нефти. Основные источники потерь: резервуары - 17,9 % от общих потерь, факелы - 18,1 %; коксообразование при термическом крекинге и каталитическом крекинге - 17,6 %; негерметичность оборудования - 16,4 %; очистные сооружения - 8,3 %; прочие потери (22 %).

С 1990 года по 1995 объём переработки нефти снизился более чем на 120 млн. т. в год или более чем на 40 %. Объём производства моторных топлив снизился почти на 50 млн. т., смазочных масел и битумов - в 2 раза. За этот же период снижение использования действующих мощностей основных процессов нефтепереработки:

- первичных с 92 % до 58 %, вторичных с 82 % до 60 %;
- улучшающих качество топлив с 70 до 52 %, производства масел с 85 до 44 %;
- загрузка ряда нефтеперерабатывающих заводов сырьём составила 20 -30 % их мощности.

Нефтяные компании не принимают мер для укрепления хозяйственной и финансовой деятельности входящих в них предприятий. Финансовое состояние предприятий ухудшается. Имеет место тенденция увеличения экспорта сырой нефти за счёт снижения объёмов её переработки на российских заводах.

Принятая ранее программа модернизации нефтеперерабатывающих заводов в 1993 - 95 гг. не осуществилась: освоение капитальных вложений составило 22 % от предусмотренных. Из намеченных для строительства 35 объектов введено в строй десять.

Но идёт реконструкция, растёт выпуск высококачественной продукции. В стране есть разработанные высокоэффективные и конкурентоспособные отечественные технологии и оборудование. Необходимо ориентироваться прежде всего на свои возможности. И наша с вами задача осваивать новые технологии. Вам предстоит принять участие в подъёме промышленности страны.

Контрольные вопросы

1. Указать причины снижения темпов роста и объёма производства нефти.

2. Какова динамика мировой добычи нефти и газа?
3. Назвать наиболее крупные нефте-, газодобывающие месторождения нефти и газа в России и мире.
4. В чём причина возрастания изношенности основных фондов нефтеперерабатывающих заводов?
5. Каково суммарное потребление электроэнергии нефтеперерабатывающей промышленности?
6. Какова структура энергопотребления на нефтеперерабатывающем заводе?
7. Из чего складываются потери нефтепродуктов?
8. Каковы причины снижения объёма переработки нефти в России в 1990- 1995 годы?

## **Тема 2. 2.2 Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов**

Технологические процессы НПЗ принято классифицировать на следующие 2 группы: физические и химические.

Физическими (массообменными) процессами достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фракции) без химических превращений и удаление (извлечение) из фракций нефти, нефтяных остатков, масляных фракций, газоконденсатов и газов нежелательных компонентов (полициклических ароматических, асфальтенов, тугоплавких парафинов), непредельных углеводородов.

1. Физические процессы по типу массообмена можно подразделять на следующие типы:

- 1.1 - гравитационные (ЭЛОУ);
- 1.2 - ректификационные (АТ, АВТ, ГФУ и др.);
- 1.3 - экстракционные (деасфальтизация, селективная очистка, депарафинизация кристаллизацией);
- 1.4 - адсорбционные (циалитная депарафинизация, контактная очистка);
- 1.5 - абсорбционные (АГФУ, очистка от  $H_2S$ ,  $CO_2$ ).

2. В химических процессах переработка нефтяного сырья осуществляется путём химических превращений с получением новых продуктов, не содержащихся в исходном сырье. Химические процессы, применяемые на современных НПЗ, по способу активации химических реакций подразделяются на:

2.1 – термические.

Термические процессы по типу протекающих химических реакций можно подразделить на следующие типы:

2.1.1 - термодеструктивные (термический крекинг, висбрекинг, пиролиз, пекование, производство технического углерода и др.);

2.1.2 - термоокислительные (производство битума, газификация кокса, углей и др.).

В термодеструктивных процессах протекают преимущественно реакции распада (крекинга) молекул сырья на низкомолекулярные, а также реакции конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например кокса, пека и др.

2.2 - Каталитические.

Каталитические процессы по типу катализа можно классифицировать на следующие типы:

2.2.1 - гетеролитические, протекающие по механизму кислотного катализа (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, производство эфиров и др.);

2.2.2 - гомолитические, протекающие по механизму окислительно-восстановительного (электронного) катализа (производства водорода и синтез - газов, метанола, элементарной серы);

2.2.3 - гидрокаталитические, протекающие по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка, гидрокрекинг, каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, селективная гидродепарафинизация и др.).

Главным процессом переработки нефти (после ЭЛОУ - электрообес-соливающей установки) является атмосферная перегонка (АТ - атмосферная трубчатка), где отбираются топливные фракции (бензиновые, осветительного керосина, реактивного и дизельного топлив) и мазут, используемый либо как компонент котельного топлива, либо как сырьё для последующей глубокой переработки. Топливные фракции атмосферной перегонки далее подвергаются: гидроочистки от гетероатомных соединений, а бензин - каталитическому риформингу с целью повышения их качества или получения индивидуальных ароматических углеводородов - сырья нефтехимии (бензола, толуола, ксилолов и др.). Из мазута путём вакуумной перегонки (на установках ВТ - вакуумной трубчатки) 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 - служит при необходимости для получения остаточных масел или как сырьё для глубокой переработки с получением дополнительного количества моторных топлив, нефтяного кокса, дорожного и строительного битума или же в качестве компонента котельного топлива.

## Контрольные вопросы

1. Перечислить основные направления переработки нефти.
2. Перечислить основные технологические процессы переработки нефти и газа в соответствии с научной классификацией.
3. Назвать основные направления применения продуктов атмосферной и вакуумной перегонки.

### Тема 2.2.3 Необходимость углубления переработки нефти.

#### Углубляющие процессы

Начиная с 60-х годов в стране сложилась структура переработки нефти характеризующаяся малой её глубиной. Этому в основном способствовало:

- форсирование добычи нефти, что обходилось дешевле наращивания мощностей деструктивных процессов.

Глубина переработки нефти сокращалась вплоть до 1980г., затем изменившиеся условия добычи нефти, роста приведенных затрат на разведку и добычу, а также рост потребности в моторных топливах, продуктах нефтехимических производств заставили признать необходимость конструктивного решения проблемы углубления переработки нефти.

В связи с переходом России от плановой экономики к рыночным отношениям, в её нефтяном комплексе в период с 1992 по 2001 год произошла структурная перестройка. На финансовой основе отечественные нефтеперерабатывающие заводы были объединены с нефтедобывающими предприятиями в вертикально - интегрированные компании. Сегодня в России мощности по первичной переработке нефти составляют около 315 млн. т/год.

Прошедшие десятилетия, вплоть до 1999 года, характеризовались глубокими кризисными явлениями в нефтеперерабатывающей отрасли. Эти явления способствовали резкому падению объёма добычи нефти (на 214 млн. т за 1990 – 1996 гг.) и снижению объёмов производства нефтепродуктов на 48,9 %. В этот же период в целом по отрасли степень использования действующих мощностей основных процессов переработки нефти снизилась в среднем на 30 %. В результате глубина переработки уменьшилась с 65,5 до 62,7 %. В мировом нефтяном комплексе Россия уступила своё место Японии и Китаю по фактическим загрузкам мощностей.

Суммарная мощность российских нефтеперерабатывающих заводов по первичной переработке нефти в 3 раза ниже, чем в США.

Таблица 8 - Структура нефтеперерабатывающих заводов

Процессы	Мощность, % к первичной переработке				
	во всём	В	В	В	В

	мире	России	США	Западной Европе	Японии
Первичной переработки нефти, млн. т/г	4059,6	273,1	831	739,6	244,8
Углубляющие переработку нефти	40,7	20,1	71,7	42,7	29,3
каталитический крекинг	17,9	5,9	35,9	15,7	17,1
гидрокрекинг	5,6	0,4	9,3	6,3	3,5
термический крекинг+висбрейтинг	5,3	5,3	0,4	12,3	-
коксование	5,5	1,9	14,7	2,6	2,1
производство битума	2,7	3,7	3,7	3,0	2,9
производство масел	1,0	1,5	1,1	1,0	0,9
прочее	2,7	1,4	6,6	1,8	2,8
Повышающие качество продукции	45,0	36,36	75,0	60,0	88,6
риформинг	11,8	11,3	18,6	12,6	12,9
гидроочистка	4,4	-	4,6	10,7	3,3
бензиновых фракций (без риформинга)	20,9	24,5	38,5	27,1	48,2
дистиллятов	4,4	0	4,1	5,7	23,1
остатков и тяжёлого газойля	1,9	0,1	5,8	1,3	0,7
алкилирование	1,3	0,4	2,7	2,2	0,3
изомеризация	0,3	0,06	0,7	0,4	0,1
производство МТБЭ					
Все вторичные	85,7	56,46	146,7	102,7	117,9
Индекс нельсона	-	5,2	11,7	8,3	-

В тоже время средняя мощность одного российского завода превышает мощность среднего завода США в 2,4 раза. Однако общая техническая оснащённость отечественных заводов процессами, углубляющими переработку нефти, крайне низка.

Так, мощности каталитического крекинга на заводах США превышает аналогичные мощности отечественных НПЗ в 17 раз, каталитического риформинга - в 1,4 раза; индекс комплексности Нельсона по России в 2,5 раза ниже, чем в США. За последние десять лет (1991 - 2001 гг.) мощности первичной переработки нефти в России снизились с 316,8 до 273,1 млн. т/год.

Глубину переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) определяет множество факторов. Основные из них: тип и качество нефти, структура и уровень загрузки эксплуатируемых мощностей, стоимость и качество поставляемых энергоресурсов и сырья, спрос и цены на нефтепродукты.

При прямой перегонке нефти отбор светлых фракций, выкипающих до 360 - 380 °С - бензиновых, реактивного и дизельного топлив - составляет в среднем 50 - 60 %. Остаток перегонки представляет собой атмосферный мазут. Увеличение выхода «светлых» можно достичь двумя способами: внедрение водорода в молекулы тяжёлых углеводородов и удалением углерода из этих молекул.

Проблема углубления переработки нефти решается с учётом ухудшения качества нефти (увеличение содержания серы и уменьшения содержания лёгких фракций) и ужесточения требований к охране окружающей среды.

Спрос на различные нефтепродукты изменялся неодинаково. Наиболее резко упал спрос на остаточное котельное топливо, которое сравнительно легко можно заменить на электростанциях и в промышленных печах природным газом, углём т.д. Реальная же альтернатива наиболее ценным светлым нефтепродуктам (моторным топливам и нефтехимическому сырью) пока не найдена, в связи с чем, спрос на эти нефтепродукты сохраняется неизменным или даже возрастает.

Расчёты показывают, что при углублении переработки нефти наиболее эффективна замена топочного мазута газом. Производство и применение бензина из нефтяного сырья характеризуется самыми низкими затратами, в том числе производственными. Увеличение глубины переработки с 63,5 до 75 % обеспечивает экономию более 30 млн. т нефти.

Стратегической программой развития энергетики Российской Федерации до 2010 г. намечено довести глубину переработки нефти к 2005 г. - до 82 - 85 %.

В целях углубления переработки нефти, увеличения выработки высококачественных моторных топлив и сырья для нефтехимии осуществляется строительство комбинированных установок типа ТК, включающие блоки: вакуумной перегонки мазута, висбрекинга гудрона, гидроочистки и каталитического крекинга вакуумного мазута.

Разрабатываются модификации установки ТК с включением процессов глубоковакуумной перегонки мазута, лёгкого гидрокрекинга, термодесфальтизации гудрона. Однако глубина переработки мазута на этих установках ограничена: выход компонента котельного топлива - выше 30 % (масс.).

Современное состояние технологии глубокой переработки нефтяных остатков в моторные топлива

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов (остатков вакуумной, а в последние годы – глубокой вакуумной перегонки) с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, металлов и гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В этой связи на ряде НПЗ страны и за рубежом часто ограничиваются неглубокой переработкой гудронов с получением таких нетопливных нефтепродуктов, как битум, нефтяной пек и котельное топливо.

Из процессов глубокой химической переработки гудронов, основанных на удалении избытка углерода, в мировой практике наибольшее распространение получили следующие:

1) замедленное коксование (ЗК), предназначенное для производства кускового нефтяного кокса, используемого как углеродистое сырье для последующего изготовления анодов, графитированных электродов для черной и цветной металлургии, а также низкокачественных дистиллятных фракций моторных топлив и углеводородных газов;

2) термоконтактное коксование (ТКК), так называемый непрерывный процесс коксования в кипящем слое (за рубежом - флюид-кокинг), целевым назначением которого является получение дистиллятных фракций, газов и побочного порошкообразного кокса, используемого как малоценное энергетическое топливо;

3) комбинированный процесс ТКК с последующей парокислородной (воздушной) газификацией порошкообразного кокса (процесс «Флексикокинг») с получением кроме дистиллятов синтез-газов;

4) процессы каталитического крекинга или гидрокрекинга нефтяных остатков после их предварительной деасфальтизации и деметаллизации посредством следующих некаталитических процессов:

- сольVENTной деасфальтизацией и деметаллизацией (процесс «Демекс» фирмы ЮОП, «Розе» фирмы «Керр-Макги» и др.) с получением деасфальтизатов с низкой коксуемостью и пониженным содержанием металлов и трудноутилизируемого остатка - асфальтита; они характеризуются высокой энергоемкостью, повышенными капитальными и эксплуатационными затратами;

- процессы термоадсорбционная деасфальтизация и деметаллизация (ТАДД) (процессы термоадсорбционного облагораживания тяжёлого сырья каталитического крекинга АРТ в США, в Японии НОТ и ККИ, АКО, ЗД и др.) с получением облагороженного сырья для последующей каталитической переработки;

- высокотемпературные процессы парокислородной газификации тяжёлых нефтяных остатков (ТНО) с получением энергетических или технологических газов, пригодных для синтеза моторных топлив, производства водорода, аммиака, метанола и др. Эти процессы характеризуются исключительно высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

Для безостаточной переработки тяжёлых нефтяных остатков в моторные топлива наиболее приемлемы термоконтактные процессы, осуществляемые при повышенных температурах крекинга и малом времени контакта на поверхности дешевого природного адсорбента в реакторах нового поколения и регенераторах-котлах с получением



дистиллятных полупродуктов, направляемых на облагораживание и каталитическую переработку (так же, как АРТ, ЗД).

С.А. Ахметовым и профессором Ж.Ф. Галимовым (Уфимский государственный нефтяной технический университет) разрабатываются технологические и конструктивные основы перспективного термоадсорбционного процесса безостаточной переработки тяжёлых нефтяных остатков ЭТКК (экспресс-термоконтактный крекинг). Сущность этого технически легко реализуемого процесса состоит в его высокой интенсивности, достигаемой в условиях кратковременности (доли секунды) контакта тонкодиспергированного нефтяного сырья с дешевым природным адсорбентом при температуре 510 – 530 °С в реакторе циклонного типа с последующей окислительной регенерацией накопленного адсорбента. В реакторе осуществляется легкая (экспресс) конверсия, деметаллизация и частичная декарбонизация без чрезмерного крекирования сырья с образованием преимущественно газойлевого дистиллята, направляемого для последующей каталитической переработки в моторные топлива (процессами каталитического крекинга или гидрокрекинга). Предлагаемый процесс позволяет осуществлять безостаточную экобезопасную переработку любого тяжёлого нефтяного остатка или битуминозных нефтей без ограничения требований к их качеству по коксуемости, сернистости и металлосодержанию.

В качестве контактного адсорбента, на котором сорбируются металлы тяжёлых нефтяных остатков (никель, ванадий и др.), применяются пылевидные и порошкообразные природные рудные и нерудные материалы и отходы их переработки (железорудный концентрат, огарок обжига колчедана, горелая порода, каолин), а также отработанный катализатор крекинга. Часть отработанного контакта непрерывно выводится из системы с его циркуляцией между реактором и регенератором.

Технологический режим процесса ЭТКК мазута

В реакторе:

температура 510 – 520 °С

время контакта 0,05 – 0,1с

кратность циркуляции адсорбента 7 – 15 кг/кг

В регенераторе:

температура 650 – 750 °С

Примерный материальный баланс ЭТКК при переработке 47 % мазута западно-сибирской нефти (в % масс.)

Сухой газ + H<sub>2</sub>S 1,5

Газ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> 4,0

Бензин (н. к. – 195 °С) 6,5  
 Лёгкий газойль (195 – 350 °С) 12,0  
 ТГ(>350 °С) 67,5  
 Кокс 8,0  
 Потери 0,5

Для дальнейшего углубления переработки нефти создаётся комбинированная установка переработки мазута с получением моторных топлив и ценного сырья для нефтехимии. Установка включает блоки адсорбционно-каталитической очистки (АКО) мазута, гидроочистки газойлевой фракции АКО, каталитического крекинга тяжёлого газойля гидроочистки, каталитической конверсии углеводородных газов в высокооктановый компонент бензина, производства элементарной серы либо серной кислоты из сероводородсодержащих газов. Предусматривается также производство (концентрирование) водорода из водородосодержащего газа каталитической конверсии. Возможны и другие варианты комбинирования процессов после адсорбционно-каталитической очистки мазута.

Целевыми продуктами комбинированной установки являются высокооктановый компонент бензина, дизельное топливо, высокоиндексное сырьё для производства технического углерода. С целью получения максимального количества дизельного топлива широкая газойлевая фракция АКО может быть подвергнута лёгкому гидрокрекингу. Важнейшее преимущество комбинированной схемы - практически безостаточная переработка мазута в светлые продукты и сырьё для химических синтезов. Принципиально новыми процессами являются адсорбционно-каталитическая очистка остаточного нефтяного сырья и каталитическая конверсия углеводородных газов.

Таблица 9 - Качество продуктов адсорбционно-каталитической очистки

Показатели	Сырьё, мазут	Продукты АКО			
		бензин	лёгкий газойль	тяжёлый газойль	широкая газойлевая фракция
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	946	775	873	934	932
Фракционный состав, °С	264	70	201	340	220
н.к.	-	140	300	417	404
50 % (об.)	-	175	338	500	500
90 % (об.)	-	195	352	-	-
к.к.	49	-	-	90	93
до 500 °С, % (об.)					
Содержание серы, % (масс.)	1,96	0,4	1,7	1,94	1,87
Коксумость (по Конрадсону), % (масс.)	8	-	0,42	3,0	2,5

Вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	36,1	-	2,57	6,3	3,6
Иодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	-	199	49,1	-	-
Октановое число (ИМ)	-	88,6	-	-	-
Групповой углеводородный состав, % (об.)	24,1	4,3	-	36,3	-
парафино-нафтеновые	-	50,5	-	-	-
олефиновые	53,7	45,2	-	51,5	-
ароматические	17,8	-	-	12,1	-
смолы	4,2	-	-	0,1	-
асфальтены					
Содержание тяжёлых металлов (ванадий + никель), мг/г	50	-	1,4	1,1	-

Программа научно-технического сопровождения работ по реконструкции и коренной модернизации нефтеперерабатывающей промышленности на перспективу до 2010 года разработана в 2000 году нефть и при участии всех институтов отрасли. Нефтяным компаниям, предприятиям и организациям отрасли рекомендовано в максимальной степени использовать отечественные разработки в области технологий, катализаторов и оборудования.

Решение этих задач возможно при финансовой поддержке отечественных производителей нефтепродуктов.

Намечены определяющие направления модернизации нефтеперерабатывающих заводов: опережающее развитие мощностей по углублению переработки нефти путём ввода в действие новых и реконструкции действующих установок каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования и др. строительство и реконструкция производства по улучшению качества моторных топлив и вовлечение в них продуктов вторичных процессов. Сокращение объёмов вредных выбросов и сбросов сточных вод.

Примером рационального использования тяжёлых нефтяных остатков является применение асфальто - гудроновых смесей как сырья для получения пеков. Нефтяные пеки не уступают по технологичности каменноугольным электродным пекам - связующим, а по канцерогенности менее опасны их в десятки раз. Возможна организация промышленного производства нефтяных пеков из смеси асфальтенов, отходов деасфальтизации гудрона, экстракта второй масляной фракции, следовательно, происходит увеличение глубины переработки сырья.

Всемирная ассоциация по нефтепереработке (WRA - World Refining Association) проводит ежегодный международный «круглый стол» для решения проблем нефтеперерабатывающей отрасли России и стран СНГ. В работе круглого стола принимают участие не только ведущие нефтяные компании России («ЮКОС», «ТНК»,

«ЛУКОЙЛ», «Сиданко», «Альянс» и др.), но и компании США, Германии, Великобритании, Австрии, Голландии и стран СНГ.

С целью повышения эффективности российской нефтепереработки рядом ведущих зарубежных компаний предоставлены кредиты для существенного снижения выработки мазута, вовлечения больших объёмов вакуумного газойля в процессы каталитического крекинга и лёгкого гидрокрекинга.

#### Контрольные вопросы

1. Указать причины, характеризующую малую глубину переработки нефти в России.
2. Факторы, определяющие глубину переработки нефти.
3. Какова объективная необходимость углубления переработки нефти?
4. Какова глубина переработки нефти должна быть достигнута к 2010 году в соответствии с постановлением Правительства от 6 марта 1996 года?
5. Дать характеристику процессам, углубляющим переработку нефти.

#### **Тема 2. 2.4 Вариант технологической схемы углубления переработки нефти (мазута)**

НПЗ представляет собой совокупность основных нефтетехнологических процессов (установок, цехов, блоков), а также вспомогательных и обслуживающих служб, обеспечивающих нормальное функционирование промышленного предприятия (товарно-сырьевые, ремонтно-механические цеха, цеха КИПиА, паро-, водо- и электроснабжения, цеховые и заводские лаборатории, транспортные, пожаро- и газоспасательные подразделения, медпункты, столовые, диспетчерская, дирекция, отделы кадров, финансов, снабжения, бухгалтерия и т.д.). Целевое назначение НПЗ - производство в требуемых объеме и ассортименте высококачественных нефтепродуктов и сырья для нефтехимии (в последние годы - и товаров народного потребления).

Современное нефтеперерабатывающее предприятие характеризуется большой мощностью как НПЗ (исчисляемой миллионами тонн в год), так и составляющих их технологических процессов. В этой связи на НПЗ исключительно высоки требования к уровню автоматизации технологических процессов, надежности и безопасности оборудования и технологии, квалификации обслуживающего персонала.

Мощность НПЗ зависит прежде всего от потребности в тех или иных нефтепродуктах экономического района их потребления, наличия ресурсов сырья и энергии, дальности транспортных перевозок и близости соседних аналогичных предприятий.

Крупные предприятия экономически эффективнее, чем мелкие. На крупных НПЗ имеются благоприятные предпосылки для сооружения мощных высокоавтоматизированных технологических установок и комбинированных производств на базе крупнотоннажных аппаратов и оборудования для более эффективного использования сырьевых, водных и земельных ресурсов, и значительного снижения удельных капитальных и эксплуатационных затрат.

Отличительной особенностью НПЗ является получение разнообразной продукции из одного исходного нефтяного сырья. Ассортимент нефтепродуктов НПЗ исчисляется обычно сотнями наименований. Характерно, что в большинстве технологических процессов производят преимущественно только компоненты или полупродукты. Конечные товарные нефтепродукты получают, как правило, путем компаундирования нескольких компонентов, производимых на данном НПЗ, а также добавок и присадок. Это обуславливает необходимость иметь в составе НПЗ разнообразный набор технологических процессов с исключительно сложной взаимосвязью по сырьевым, продуктовым и энергетическим потокам.

По ассортименту выпускаемых нефтепродуктов НПЗ делятся на группы:

- 1) НПЗ топливного профиля;
- 2) НПЗ топливно-масляного профиля;
- 3) НПЗ топливно-нефтехим. профиля (нефтехимкомбинаты);
- 4) НПЗ (нефтехимкомбинаты) топливно-масляно-нефтехимического профиля.

Среди перечисленных выше нефтеперерабатывающих предприятий наиболее распространение имеют НПЗ топливного профиля, поскольку по объемам потребления и производства моторных топлив значительно превосходят как смазочные масла, так и продукцию нефтехимического синтеза. Естественно, комплексная переработка нефтяного сырья (т. е. топливно-масляно-нефтехимического) экономически более эффективна по сравнению с узкоспециализированной.

Наряду с мощностью и ассортиментом нефтепродуктов, важным показателем НПЗ является глубина переработки нефти.

Глубина переработки нефти - показатель, характеризующий эффективность использования сырья. По величине глубины переработки нефти можно косвенно судить о насыщенности НПЗ вторичными процессами и структуре выпуска нефтепродуктов. Разумеется, НПЗ с высокой долей вторичных процессов располагает большей возможностью для производства из каждой тонны сырья большего количества более ценных, чем нефтяной остаток, нефтепродуктов и, следовательно, для более углубленной переработки нефти.

В мировой нефтепереработке до сих пор нет общепринятого и однозначного определения этого показателя. В отечественной нефтепереработке под глубиной переработки нефти (ГПН) подразумевается суммарный выход в процентах (%) на нефть всех нефтепродуктов, кроме непревращенного остатка, используемого в качестве котельного топлива (КТ):

$$\text{ГПН} = 100 - \text{КТ} - (\text{Т} + \text{П}),$$

где Т и П - соответственно удельные затраты топлива на переработку и потери нефти на НПЗ в % на сырье.

В современной нефтепереработке принято подразделять НПЗ (без указания разграничивающих пределов ГПН) на два типа: с неглубокой переработкой нефти (НГП) и глубокой переработкой нефти (ГПН). Такая классификация недостаточно информативна, особенно относительно НПЗ типа ГПН: неясно, какие именно вторичные процессы могут входить в его состав.

По признаку концентрирования остатка удобно классифицировать НПЗ на 4 типа:

- 1) НПЗ НГП;
- 2) НПЗ УПН (углубленная переработка нефти);
- 3) НПЗ ГПН;
- 4) НПЗ БОП (безостаточная переработка нефти).

Таблица 11 - Связь между типом НПЗ и эффективностью использования нефти

Показатель нефтепереработки	Тип НПЗ			
	НГП	УПН	ГПН	БОП
Тип остатка	Мазут	Гудрон	Тяжелый гудрон	Нет остатка
Выход остатка, % на нефть средней сортности	40 - 55	20 - 30	10 - 15	0
Глубина переработки, % масс. (без учета Т и П)	45 - 60	70 - 80	85 - 90	100
Эффективность использования нефти, баллы	2	3	4	5

Качество перерабатываемого нефтяного сырья оказывает существенное влияние на технологическую структуру и технико-экономические показатели НПЗ. Легче и выгоднее перерабатывать малосернистые и легкие нефти с высоким потенциальным содержанием светлых, чем сернистые и высокосернистые (особенно с высоким содержанием смолисто-асфальтовых веществ), переработка которых требует большей насыщенности НПЗ процессами облагораживания. Завышенные затраты на переработку низкосортных нефтей должны компенсироваться заниженными ценами на них.

Одним из важных показателей НПЗ является также соотношение дизельное топливо : бензин на НПЗ НГП это соотношение не поддается регулированию и обуславливается потенциальным содержанием таких фракций в перерабатываемой нефти. На НПЗ УГП или ГПН требуемое соотношение дизельное топливо : бензин регулируется включением в состав завода вторичных процессов, обеспечивающих выпуск компонентов автомобильного бензина и дизельного топлива в соответствующих пропорциях. Так, НПЗ преимущественно бензинопроизводящего профиля комплектуется, как правило, процессами каталитического крекинга и алкелирования. Для преобладающего выпуска дизельного топлива в состав НПЗ обычно включают процесс гидрокрекинга. Наиболее важным показателем структуры НПЗ является набор технологических процессов, который должен обеспечить оптимальную ГПН и выпуск заводом заданного ассортимента нефтепродуктов высокого качества с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами. Каждый из выбранных технологических процессов, их оборудование, уровень автоматизации и экологической безопасности должны соответствовать новейшим достижениям науки и техники. При минимизации капитальных и эксплуатационных затрат наиболее значительный эффект достигается, когда в проекте предусматривается строительство НПЗ на базе крупнотоннажных технологических процессов и комбинированных установок. При комбинировании нескольких технологических процессов в единую централизованно управляемую установку в сочетании с укрупнением достигают:

- экономии капитальных вложений в результате сокращения резервуарных парков, трубопроводов, технологических коммуникаций и инженерных сетей, более компактного расположения оборудования и аппаратов, объединения насосных, компрессорных, операторных, киповских и других помещений и тем самым увеличения плотности застройки;

- экономии эксплуатационных затрат в результате снижения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды за счет объединения стадий фракционирования, теплообмена, исключения повторных операций нагрева и охлаждения, увеличения степени утилизации тепла отходящих потоков и др., а также в результате сокращения численности обслуживающего персонала (т.е. повышения производительности труда) за счет централизации управления, более высокого уровня автоматизации и механизации и т.д.;

- снижения потерь нефтепродуктов и количества стоков и, следовательно, количества вредных выбросов в окружающую среду. Считается, что на НПЗ средней мощности (5 - 7 млн. т/год) каждый процесс должен быть представлен одной

технологической установкой. Однако при такой технологической структуре НПЗ связи между процессами становятся весьма жесткими, резко повышаются требования к надежности оборудования, системе контроля и автоматизации, сроку службы катализаторов. В современной практике проектирования и строительства НПЗ большой мощности (10 - 15 млн. т/год) предпочтение отдают двухпоточной схеме переработки нефти, когда каждый процесс представлен двумя одноименными технологическими установками. При этом процесс, для которого ресурсы сырья ограничены при данной мощности НПЗ, может быть представлен одной технологической установкой (алкелирование, коксование, висбрекинг, производство серы и др.). Исходя из принятой оптимальной мощности НПЗ топливного профиля, равной 12 млн. т/год, на основании технико-экономических расчетов и опыта эксплуатации современных отечественных и зарубежных заводов принята оптимальная мощность головной установки АВТ, равная 6 млн. т/год.

Наиболее часто комбинируют процессы: ЭЛОУ-АВТ (АТ), гидроочистка бензина – каталитический риформинг, гидроочистка вакуумного газойля – каталитический крекинг – газоразделение, сероочистка газов – производство серы; вакуумная перегонка – гидроочистка – каталитический крекинг – газофракционирование и др.

В отечественной нефтепереработке разработаны модели комбинированных установок:

- 1) неглубокая переработка нефти ЛК-бу - производительностью 6 млн. т/год;
- 2) углубленная переработка нефти ГК-3 - производительностью 3 млн. т/год;
- 3) переработка вакуумного газойля Г-43-107 - производительностью 2 млн. т/год;
- 4) переработка мазута КТ-1, включающая в свой состав комбинированную установку Г-43-107 и секции вакуумной перегонки мазута и висбрекинга гудрона;

5) переработка мазута КТ-1у, отличающаяся от КТ-1 использованием процесса лёгкого гидрокрекинга вместо гидроочистки вакуумного газойля;

6) переработка мазута КТ-2, которая отличается от КТ-1у использованием вместо обычной вакуумной перегонки глубокую вакуумную перегонку с отбором фракции 350 - 540 °С (и отсутствием процесса висбрекинга). Модели 1 - 4 внедрены на ряде НПЗ страны и показали высокую 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.

С использованием высокопроизводительных комбинированных установок, а именно ЛК-бу и КТ-1, были в последние годы сооружены и пущены в эксплуатацию



высокоэффективные НПЗ нового поколения в г. Павлодаре, Чимкенте, Лисичанске и Чарджоу, на которых осуществляется углубленная переработка нефти. В их состав, кроме ЛК-бу и КТ-1, дополнительно входят такие процессы, как алкелирование, коксование, произво водорода, серы, битума и т.д.

Таблица 12 - Набор технологических процессов, входящих в состав отечественных комбинированных установок

Технологический процесс	ЛК-бу	ГК-3	Г-43-107	КТ-1	КТ-1у	КТ-2
ЭЛОУ-АТ	+	-	-	-	-	-
ЭЛОУ-АВТ	-	+	-	-	-	-
Вакуумная перегонка мазута	-	-	-	+	+	-
Глубокая вакуумная перегонка мазута	-	-	-	-	-	+
Вторичная перегонка бензинов	-	+	-	-	-	-
Гидроочистка бензина	+	+	-	-	-	-
Гидроочистка керосина	+	-	-	-	-	-
Гидроочистка дизельного топлива	+	-	-	-	-	-
Гидроочистка вакуумного газойля	-	-	+	+	-	-
Лёгкий гидрокрекинг вакуумного газойля	-	-	-	-	+	+
Каталитический риформинг бензина	+	-	-	-	-	-
Кталитический крекинг вакуумного газойля	+	+	+	+	+	+
Газофракционирование	+	+	+	+	+	+
Висбрекинг гудрона	-	+	-	+	+	-

Акционерное общество «Нижегороднефтеоргсинтез» - «НОРСИ» - испытывало трудности со сбытом мазута при постоянном недостатке светлых нефтепродуктов на местном рынке. Глубина переработки нефти составляла 56 %, что не позволяло работать прибыльно. Для интенсификации процессов была предложена схема комплекса глубокой переработки мазута. Получить льготный кредит через Минтопэнерго (1994 г.) не удалось. Получить кредит в полном объёме за рубежом оказалось невозможно. Пришлось искать выход своими силами. Включили в состав комплекса некоторые существующие, не полностью загруженные установки. Концентрирование пропилена планировалось осуществить на установке ЭП - 300 и АГФУ.

По новой, урезанной схеме гидроочистке будет подвергаться только 50 % сырья каталитического крекинга. После ввода в действие первой очереди комплекса планируется построить установку для гидроочистки остального количества, вакуумных дистиллятов и установку для производства водорода соответствующей мощности.

Примерная стоимость комплекса 250 - 280 млн. долл. США. Окупаемость капитальных вложений за счёт прироста прибыли составляет 3,1 года. Оборудование

изготавливается на машиностроительных заводах России. Глубина переработки нефти возросла с 55,4 % до 78,3 % (по заводу).

Внедрение в нефтепереработку термических и каталитических процессов, позволило увеличить выход светлых в 1,5 - 1,8 раза.

#### Контрольные вопросы

1. Каков главный вид сырья, из которого можно получить светлые нефтепродукты, дополнительно к входящим в состав нефти?

2. Каковы основные технологические процессы, входящие в комплекс по глубокой переработке мазута?

3. Как изменяется глубина переработки нефти с введением в строй комплекса?

4. За счёт каких продуктов, и в каком количестве достигнуто углубление переработки нефти?

5. Какие продукты используются в качестве сырья для получения метилтретбутилового эфира?

6. Какие продукты и в каком количестве не входят в состав светлых нефтепродуктов, вырабатываемых на комплексе, и почему?

7. Укажите компоненты бензина, получаемые на установках, входящих в состав комплекса.

8. Укажите компоненты дизельного топлива, получаемые на установках, входящих в состав комплекса.

### **РАЗДЕЛ 3 Повышение эффективности работы первичной переработки нефти**

В результате изучения раздела студент должны:

иметь представление:

- о структуре схем переработки нефти в зависимости от её состава и направления переработки;

- о направлениях поиска наиболее эффективного использования схемы трубчатой установки, работающей при атмосферном давлении;

знать:

- динамику изменений структуры перерабатываемого нефтяного сырья и условий добычи нефти;

- нормы по содержанию солей в нефтях на выходе с промыслов и с блоков ЭЛОУ, меры по повышению эффективности процесса;

- традиционные и нетрадиционные схемы АВТ, позволяющие улучшить технико-экономические показатели первичной перегонки нефти и НПЗ в целом;

- мероприятия, направленные на повышение эффективности работы вакуумного блока;

- энергосберегающие варианты процессов стабилизации бензина с получением целевых фракций;

уметь:

- выбирать наиболее эффективное оборудование и реагенты для обессоливания, первичной переработки нефти;

- рассчитывать отбор от потенциала, уменьшение энергозатрат, сокращение потерь сжиженных газов с использованием мероприятий передового опыта.

#### **Глава 3. 1 Обессоливание и обезвоживание нефти. Первичная перегонка нефти**

1. Подготовка нефтей к переработке.

2. Установка (блок) атмосферной перегонки нефти.

3. Установка (блок) вакуумной перегонки мазута.

4. Стабилизация бензинов.

##### **Тема 3.1.1 Подготовка нефтей к переработке**

В соответствии с ГОСТ, поставляемые с промыслов на НПЗ нефти, по содержанию хлористых солей и воды делятся на 3 группы:

1 2 3

Содержание воды, % масс. 0,5 1,0 1,0

Содержание хлористых солей,

мг/л, до 100 100 - 130 300 - 900

Содержание механических примесей,

% масс. менее 0,05 0,05 0,05

Подготовленная на промыслах нефть на НПЗ подвергается более глубокой очистки до содержания солей менее 5 мг/л, воды менее 0,1 %.

При снижении содержания хлоридов из нефти почти полностью удаляются железо, кальций, магний, натрий, соединения мышьяка, содержание ванадия снижается более чем в 2 раза, что улучшает качества нефтепродуктов.

Присутствие в нефти пластовой воды существенно удорожает её транспортировку по трубопроводам и переработку. С увеличением содержания воды в нефти возрастают энергозатраты на её испарение и конденсацию (в 8 раз больше по сравнению с бензином). Возрастание транспортных расходов обуславливается не только перекачкой балластной воды, но и увеличением вязкости нефти, образующей с пластовой водой эмульсию (вязкость ромашкинской нефти с увеличением содержания в ней воды от 5 до 20 % возрастает с 17 до 33,3 сСт, т.е. почти вдвое).

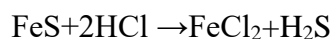
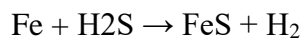
Механические примеси нефти, состоящие из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других пород, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации нефтяных эмульсий. Образование устойчивых эмульсий приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обезвоживание и обессоливание промысловой нефти, а также оказывает вредное воздействие на окружающую среду. При отделении пластовой воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды. Та часть эмульсии, которая улавливается в ловушках, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах, образуя так называемые «амбарные нефти», которые не находят рационального применения или утилизации.

При большом содержании механических примесей усиливается износ труб и образование отложений в нефте- и теплоаппаратах, что приводит к снижению коэффициента теплопередачи и производительности установок.

Ещё более вредное воздействие, чем вода и механические примеси, оказывают на работу установок промысловой подготовки и переработки нефти хлористые соли, содержащиеся в нефти. Хлориды, в особенности кальция и магния, гидролизуются с образованием соляной кислоты даже при низких температурах. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Особенно интенсивно разъедаются продуктами гидролиза хлоридов конденсационно-холодильная аппаратура перегонных установок. Соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах - мазуте, гудроне и коксе, ухудшают их качество.

При переработке сернистых соединений, образуется сероводород, который в сочетании с хлористым водородом является причиной наиболее сильной коррозии нефтеаппаратуры.

Хлористое железо переходит в раствор ( $\text{FeCl}_2$ ), а выделяющийся сероводород вновь реагирует с железом



Таким образом, при совместном присутствии в нефтях хлоридов металлов и сероводорода во влажной среде происходит взаимно инициируемая цепная реакция разъедания металла. При отсутствии или малом содержании в нефтях хлористых солей интенсивность коррозии значительно ниже, поскольку образующаяся защитная плёнка из сульфида железа частично предохраняет металл от дальнейшей коррозии.

На НПЗ США еще с 60-х годов обеспечивается глубокое обессоливание нефти до содержания хлоридов менее 1 мг/л и тем самым достигается бесперебойная работа установок прямой перегонки нефти в течение двух и более лет. На современных отечественных НПЗ считается вполне достаточным обессоливание нефтей до содержания хлоридов 3 - 5 мг/л и воды до 0,1 % масс.

Чистая нефть, не содержащая неуглеводородных примесей, особенно солей металлов, и пресная вода взаимно нерастворимы, и при отстаивании эта смесь легко расслаивается. Однако при наличии в нефти примесей система «нефть - вода» образуют трудноразделимую нефтяную эмульсию.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух взаимно мало- или нерастворимых жидкостей, в которых одна диспергированна в другой в виде мельчайших капель (глобул). Жидкость, в которой распределены глобулы, является дисперсионной средой, а диспергированная жидкость - дисперсной фазой.

Различают два типа нефтяных эмульсий: нефть в воде (Н/В) - гидрофильная и вода в нефти (В/Н) - гидрофобная. В первом случае нефтяные капли образуют дисперсную фазу внутри водной среды, во втором - капли воды образуют дисперсную фазу в нефтяной среде.

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями на границе раздела фаз дисперсной системы, прежде всего поверхностным натяжением — силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами.

Вещества, разрушающие поверхностную адсорбционную плёнку стойких эмульсий - деэмульгаторами.

Эмульгаторами обычно являются полярные вещества нефти, такие, как смолы, асфальтены, асфальтогенные кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, а также различные органические примеси.

На установках обезвоживания и обессоливания нефти широко применяются водорстворимые, водонефтерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Последние более предпочтительны, поскольку:

- они легко смешиваются (даже при слабом перемешивании) с нефтью, в меньшей степени вымываются водой и не загрязняют сточные воды;
- их расход практически не зависит от обводнённости нефти;
- оставаясь в нефти, предупреждают образование стойких эмульсий и их «старение»;
- обладают ингибирующими коррозию металлов свойствами;
- являются легкоподвижными жидкостями с низкой температурой застывания и могут применяться без растворителей, удобны для транспортирования и дозировки.

В качестве растворителей нефтерастворимого деэмульгатора применяются низкомолекулярные спирты (метиловый, изопропиловый и др.), ароматические углеводороды и их смеси в различных соотношениях.

К современным деэмульгаторам предъявляются следующие основные требования:

- они должны обладать максимально высокой деэмульгирующей активностью, быть биологически легко разлагаемы (если водорастворимые), нетоксичными, дешёвыми, доступными;
- не должны обладать бактерицидной активностью (от которой зависит эффективность биологической очистки сточных вод) и корродировать металл.

Этим требованиям более полно удовлетворяют и потому нашли преобладающее применение неионогенные деэмульгаторы. Они почти полностью вытеснили ранее широко применяемые ионоактивные (в основном анионоактивные) деэмульгаторы. Неионогенные ПАВ (поверхностно-активные вещества) в водных растворах не распадаются на ионы. Их получают присоединением окиси алкилена (этилена или пропилена) к органическим соединениям с подвижным атомом водорода, то есть содержащим различные функциональные группы, такие как карбоксильная, гидроксильная, аминная, амидная и др. В качестве таковых соединений наибольшее применение нашли органические кислоты, спирты, фенолы, сложные эфиры, амины и амиды кислот.

Для получения ПАВ, обладающего наибольшей деэмульгирующей активностью, необходимо достичь оптимального соотношения числа гидрофильных, то есть полиоксиэтилированной цепи, и гидрофобных групп. При удлинении оксиэтилированной цепи растворимость ПАВ в воде увеличивается. Гидрофобные свойства ПАВ регулируются присоединением к нему поликиспропиленовой цепи. При удлинении её растворимость ПАВ в воде снижается, и при молекулярной массе более 1000 оно практически в воде не растворяется.

Изменяя при синтезе неионогенных ПАВ число групп окиси этилена ( $n$ ) и окиси пропилена ( $m$ ) в виде блоксополимеров, можно широко регулировать соотношение между гидрофобной и гидрофильной частями деэмульгатора и тем самым их свойства. Используя в качестве исходных веществ вещества органические соединения с различными функциональными группами, можно получить блоксополимеры с двумя блоками типа  $A_mV_n$  тремя - типа  $V_nA_mV_n$  или  $A_mV_nA_m$ , четырьмя и более блоками, где А и В - соответственно гидрофобный и гидрофильный блоки. Промышленные деэмульгаторы являются обычно не индивидуальными веществами, а смесью полимеров разной молекулярной массы, то есть полимермолекулярными. В качестве промышленных неионогенных деэмульгаторов в нашей стране и за рубежом используются следующие оксиалкенилированные органические соединения:

- оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК). Для синтеза ОЖК используется кубовый остаток синтетических жирных кислот (СЖК) с числом углеводородных атомов; более 20 ( $C_n > 20$ ) или 25 ( $C_n > 25$ ). Среди ОЖК более эффективен деэмульгатор, синтезированный из кислот  $> C_{25}$  с содержанием окиси этилена 65 - 67 % (не уступает по эффективности диссольвану 4411);

- оксиэтилированные алкилфенолы (ОП - 10). Представляют собой продукты оксиэтилирования моно- и диалкилфенолов. По сравнению с ОЖК деэмульгатор ОП - 10 менее универсален и применяется для деэмульгирования ограниченного числа нефтей;

- отечественные блоксополимеры полиоксиалкиленов являются наиболее эффективными и универсальными деэмульгаторами. Высокая их де-эмульгирующая эффективность обуславливается тем, что гидрофобная часть (оксипропиленовая цепь) ПАВ направлена не в глубь нефтяной фазы, как у обычных деэмульгаторов типа ОЖК, а частично распространено вдоль межфазной поверхности эмульсии. Именно этим объясняется очень малый расход деэмульгаторов из блоксополимеров в процессах обезвоживания и обессоливания.

Деэмульгирующая активность и физико-химические свойства блоксополимеров оксиалкиленов существенно зависят от величины и соотношения гидрофильных и

гидрофобных частей молекулы, а также от состава и строения исходных веществ. Так, расположение оксипропиленовых групп на концах молекулы делает ПАВ более гидрофобными, с более низкой температурой застывания, по сравнению с ПАВ такого состава и молекулярной массой, но с расположением оксипропиленовых групп в центре молекулы.

Из деэмульгаторов Германии, применяемых в нашей стране, высокой деэмульгирующей активностью обладают диссольванты 4400, 4411, 4422 и 4433, представляющие собой 65 %-ные растворы ПАВ в воде или метиловом спирте с молекулярной массой 2500 - 3000, которые синтезированы на основе алкиленгликолей, а также сепарол, бескол, прохалит и др.

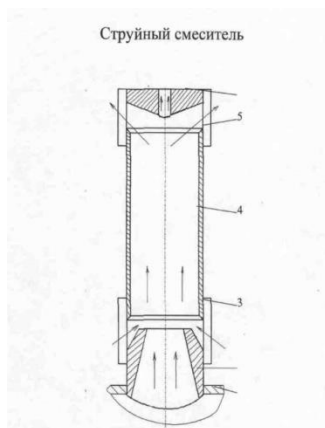
Отличные результаты показал диссольвант: расход 4 - 4,5 граммов на тонну обрабатываемой нефти, в дренажных водах наблюдалась чёткая граница раздела фаз (при работе на отечественном ОЖК и дипроксамине границы не было). Расход отечественных деэмульгаторов составляет 20 - 30 граммов на тонну. Экономический расчёт показал, что при использовании диссольвантов затраты в два раза меньше, чем при использовании дипроксамина 157 - 65 М вследствие меньшего расхода на 1 тонну нефти. При его использовании содержание солей и воды в обессоленной нефти наименьшее. Уменьшаются потери нефтепродукта со сточными водами ЭЛОУ.

Для глубокого обессоливания нефти с минимальными затратами необходимо: обеспечить обильную промывку нефти в каждой ступени при уменьшении расхода свежей воды и сокращении стоков путём возврата воды со ступени на ступень и рециркуляции её внутри ступеней, а также путём вовлечения в состав промывной воды технологических конденсатов, обычно сбрасываемых в канализацию (после специальной очистки); осуществить интенсивное смешение нефти с промывной водой. Качество обессоливания улучшается при тонком диспергировании промывной воды и при увеличении соотношения вода : нефть, достигаемом рециркуляцией воды в системе с помощью насосов или инжекторов. Наиболее эффективна рециркуляция воды внутри электродегидратора с помощью встроенных струйных смесителей. Нефть (с промывной водой) поступает в распределитель и истекает через сопло, инжектируя воду из прилегающего к соплу объёма (уровень воды в аппарате поддерживается выше уровня сопла). В смесительном патрубке происходит образование эмульсии с содержанием воды не менее 50 %. При турбулентном движении её происходит интенсивное смешение мелких капель высокоминерализованной воды в нефти с каплями промывной воды и воды, скопившейся в нижней части электродегидратора. После выхода из смесителя



эмульсия распадается. Струйный смеситель обеспечивает не только лучшее качество обезвоживания и обессоливания нефти, но и в два раза большую производительность.

Для каждой ЭЛОУ опытным путём определение требуемого расхода деэмульгатора в зависимости от качества поступающей нефти и параметров обессоливания (на промыслах в нефть подают деэмульгатор).



1- распределитель сырья; 2 - сопло; 3, 5 - рёбра; 4 - смесительный патрубок; 6 - отражатель; стрелками показано направление движения потока эмульсии.

Рисунок 1 - Схема струйного смесителя

Контрольные вопросы

1. В каких пределах нормируется содержание воды и хлористых солей в нефтях, поставляемых с промыслов на НПЗ?
2. Что такое нефтяная эмульсия? Указать типы эмульсий.
3. Объяснить механизм действия деэмульгаторов.
4. Дать краткую характеристику промышленным деэмульгаторам.
5. За счёт чего уменьшаются затраты на обессоливание нефти при использовании высокоэффективных деэмульгаторов?
6. Как влияет эффективность современных деэмульгаторов на качество сточных вод с электрообессоливающих установок?
7. Каковы пути снижения расхода воды на процесс электрообессоливания?
8. Какое значение имеет тонкое диспергирование промывной воды при смешении с нефтью в процессе обессоливания?
9. Почему оптимальный расход деэмульгатора требуется определять конкретно для каждого потока сырой нефти, поступающей на электрообес-соливающую установку?
10. Каково назначение встроенного в электродегидратор струйного смесителя?

### **Тема 3.1.2 Установка (блок) атмосферной перегонки нефти**

Технологические установки перегонки нефти предназначены для разделения на фракции и последующей переработки или использовании их как компоненты товарных

нефтепродуктов. Они составляют основу всех НПЗ. На них вырабатываются практически все компоненты моторных топлив, смазочных масел, сырьё для вторичных процессов и нефтехимических производств. От их работы зависит ассортимент и качество получаемых компонентов и технико-экономические показатели последующих процессов переработки нефтяного сырья.

Процессы перегонки нефти осуществляют на так называемых атмосферных трубчатках (АТ) и вакуумных трубчатках (ВТ) или атмосферно-вакуумных трубчатках (АВТ) установках.

В зависимости от направления использования фракций установки перегонки нефти принято именовать топливными, масляными или топливно-масляными и соответственно этому - варианты переработки нефти.

На установках АТ осуществляют неглубокую перегонку нефти с получением топливных (бензиновых, керосиновых, дизельных) фракций и мазута. Установки ВТ предназначены для перегонки мазута. Получаемые на них газойлевые, масляные фракции и гудрон используют в качестве сырья процессов последующей (вторичной) переработки их с получением топлив, смазочных масел, кокса, битумов и других нефтепродуктов.

Современные процессы перегонки нефти являются комбинированными с процессами обезвоживания и обессоливания, вторичной перегонки и стабилизации бензиновой фракции: ЭЛОУ - АТ, ЭЛОУ - АВТ, ЭЛОУ - АВТ - вторичная перегонка и т.д.

При выборе технологической схемы и режима атмосферной перегонки руководствуются главным образом её фракционным составом и, прежде всего, содержанием в ней газов и бензиновых фракций. Перегонку стабилизированных нефтей постоянного состава с небольшим количеством растворённых газов (до 1,2 % по С<sub>4</sub> включительно), относительно невысоким содержанием бензина (12 - 15 %) и выходом фракций до 350 °С не более 45 % энергетически наиболее выгодно осуществлять на установках (блоках) АТ по схеме с однократным испарением, то есть с одной сложной ректификационной колонной с боковыми отпарными секциями. Они просты и компактны, благодаря осуществлению совместного испарения лёгких и тяжёлых фракций требуют минимальной температуры нагрева нефти для обеспечения заданной доли отгона, характеризуются низкими энергетическими затратами и металлоёмкостью. Основной их недостаток - меньшая технологическая гибкость и пониженный (на 2,5 - 3,0 %) отбор светлых, по сравнению с двухколонной схемой, требуют более качественной подготовки нефти.

Для перегонки лёгких нефтей с высоким содержанием растворимых газов (1,5 - 2,2 %) и бензиновых фракций (до 20 - 30 %) и фракций до 350 °С (50 - 60 %) целесообразно

применять атмосферную перегонку двухкратного испарения, то есть установки с предварительной отбензинивающей колонной и сложной ректификационной колонной с боковыми отпарными секциями для разделения частично отбензиненной нефти на топливные фракции и мазут. Они обладают достаточной технологической гибкостью, универсальностью и способностью перерабатывать нефти различного фракционного состава, так как первая колонна, в которой отбирается 50 - 60 % бензина от потенциала, выполняет функции стабилизатора, сглаживает колебания в фракционном составе нефти и обеспечивает стабильную работу основной ректификационной колонны. Применение отбензинивающей колонны позволяет также снизить давление на сырьевом насосе, предохранить частично сложную колонну от коррозии, разгрузить печь от лёгких фракций, тем самым несколько уменьшить требуемую тепловую её мощность.

Недостатком двухколонной АТ является более высокая температура нагрева отбензиненной нефти, необходимость поддержания температуры низа первой колонны горячей струёй, на что требуются затраты дополнительной энергии. Кроме того, установка оборудована дополнительной аппаратурой: колонной, насосами, конденсаторами - холодильниками и т.д.

Практикой эксплуатации промышленных установок АТ и АВТ были выявлены недостатки:

- не обеспечиваются проектные показатели по температуре подогрева нефти на входе в К1, тем самым и по отбору лёгкого бензина в ней;

- способ регулирования температуры низа К1 посредством горячей струи через печь требует повышенных энергозатрат на циркуляцию отбензиненной нефти.

Особую актуальность приобретают работы, которые при незначительных затратах дают экономическую и технологическую отдачу. При подводе сырья двумя потоками, нагретыми до разных температур, наблюдается двухкратный выигрыш в количестве холодного орошения, который растёт с увеличением разности температур потоков. Вообще многоточечное питание эффективно. В схеме с двумя вводами можно уменьшить затраты на разделение. Работа отбензинивающей колонны настолько интенсифицируется, что появляется возможность вывода избыточной флегмы концентрационной секции в основную колонну. Поскольку часть низкокипящего компонента переходит прямо в основную колонну, минуя кубовую жидкость, то отбензиненная нефть имеет более высокую температуру и при этом снижается расход топлива. Схема позволяет выделить в отбензинивающей колонне фракцию с началом кипения  $85^{\circ}\text{C}$ , что исключает необходимость вторичной перегонки суммарной бензиновой фракции. При этом удаётся значительно повысить отбор бензина.

Подача холодного (второго) питания на 6 - 8-ю сверху тарелки в количестве 20 - 25% от расхода нефти с  $t = 100 - 120^{\circ}\text{C}$  (или сразу после ЭЛОУ), а подача горячего (основного) питания подать на 2 - 5-ю (снизу) тарелки позволяет сократить бензиновое орошение К1 в 3 - 4 раза. Значительно сокращается расход горячей струи. Давление в К1 снижается на 0,05 - 0,07 МПа. Увеличивается выход светлых нефтепродуктов, так как рабочее давление в колонне К2 снижается на 0,02 - 0,04 МПа.

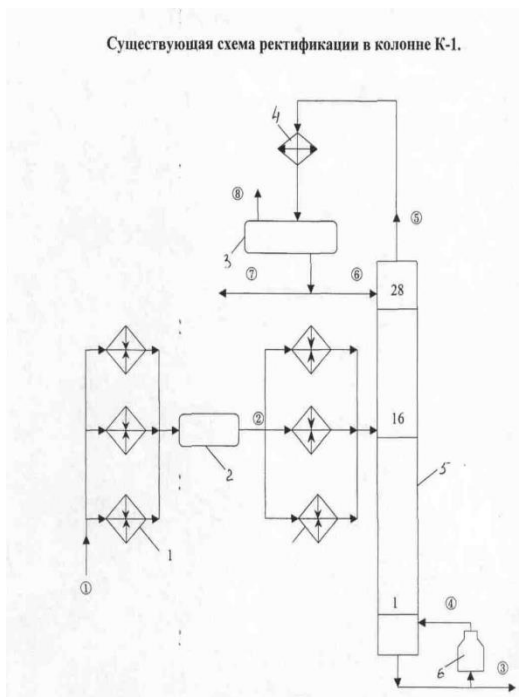
На Рязанском нефтеперерабатывающем заводе поток нефти после нагрева в теплообменниках и печи вводили в нижнюю часть колонны К1 вместо «горячей струи». При этом производительность по нефти увеличивалась на 10 - 15 %, поток через змеевик печи уменьшился, температура низа колонны повысилась, увеличился отбор бензина на 4 - 8 % на нефть.

Атмосферные колонны К2 - это сложные колонны с полностью связанными материальными и тепловыми потоками. Они считаются наиболее термодинамически совершенными. При разделении смеси в таких колоннах энергозатраты ниже, чем в простых на 20 - 50 %.

На Новоуфимском нефтеперерабатывающем заводе разработана схема, позволяющая в К1 и К2 получить бензиновые фракции с началом кипения -  $85^{\circ}\text{C}$  и  $85 - 180^{\circ}\text{C}$ . Фракцию с началом кипения -  $85^{\circ}\text{C}$  можно использовать как компонент бензина, а с началом кипения  $85 - 180^{\circ}\text{C}$  - как сырьё каталитического риформинга. Фракцию с началом кипения  $85 - 180^{\circ}\text{C}$  выводят из колонны К2 боковым погоном, а сверху колонны К2 выводят фракцию  $60 - 120^{\circ}\text{C}$  и возвращают её в колонну К1 как дополнительное орошение.

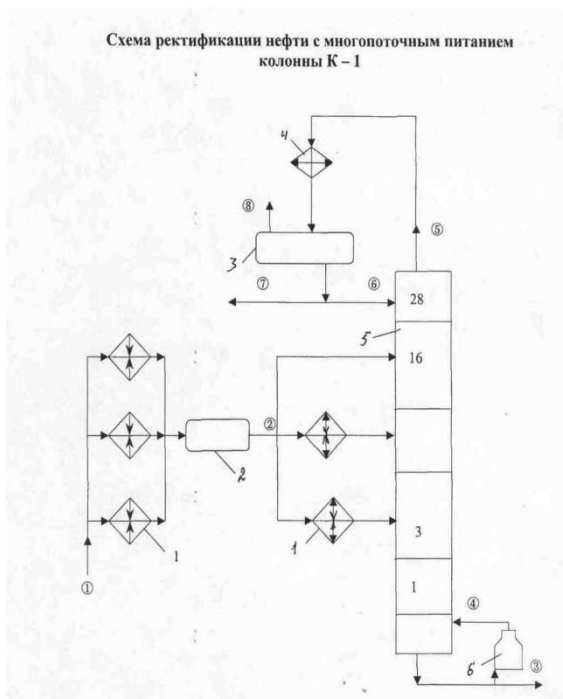
При утяжелении сырья атмосферной колонны давление в ней понижается на 0,02 - 0,04 МПа. Увеличивается выход светлых нефтепродуктов. Рационально отбензиненную нефть с куба К1 (часть) не нагревать в печи, а подавать в верхнюю часть колонны К2 как циркуляционное орошение на 3 - 5 тарелок и выше ввода сырья. Организация циркуляционного орошения в верхней части колонны К2 позволяет уменьшать соответственно острое орошение, понижать давление в колонне. При этом увеличивается доля отгона сырья, уменьшается подача водяного пара в куб колонны.

Колонны с двумя вводами сырья работают на Сызранском, Пермском, Новогорьковском, Новоуфимском нефтеперерабатывающих заводах и др.



1 - теплообменник; 2 - ЭЛОУ; 3 - газосепаратор; 4 - конденсатор-холодильник; 5 - колонна; 6 - печь ; 1 - сырая нефть ; 2 - обессоленная нефть; 3 - отбензиненная нефть; 4 - «горячая струя»; 5 - парогазовая смесь ; 6 - орошение; 7 - дистиллят; 8 - газы.

Рисунок 2 – Схема ректификации в колонне К1



1 - теплообменник; 2 - ЭЛОУ; 3 - газосепаратор; 4 - конденсатор-холодильник; 5 - колонна; 6 - печь; 1 - сырая нефть; 2 - обессоленная нефть; 3 - отбензиненна нефть; 4 - «горячая струя»; 5 - парогазовая смесь; 6 - орошение; 7 - дистиллят; 8 - газы.

### Рисунок 3 - Схема ректификации с многопоточным питанием

#### Контрольные вопросы

1. За счет, каких мероприятий достигается увеличение отбора светлых нефтепродуктов в процессе атмосферной перегонки нефти?
2. Почему использование холодного потока части сырья отбензинивающей колонны приводит к экономии охлаждающей воды для верхнего продукта колонны?
3. Почему при утяжелении состава сырья атмосферной колонны в схеме атмосферной трубчатки увеличивается выход светлых нефтепродуктов?
4. Каковы пути снижения рабочего давления в отбензинивающей и атмосферной колоннах?
5. Какое влияние оказывает рабочее давление в колоннах атмосферной перегонки нефти на отбор светлых нефтепродуктов?
6. Можно ли сократить потери углеводородных газов при подаче части сырья отбензинивающей колонны в холодном виде в верхнюю часть колонны?
7. Какие нефтеперерабатывающие заводы практикуют работу ректификационных колонн с двумя вводами сырья?

#### **Тема 3.1.3 Установка (блок) вакуумной перегонки мазута**

Основное назначение установки (блока) вакуумной перегонки мазута топливного профиля - получение вакуумного газойля широкого фракционного состава (350 - 500 °С), используемого как сырьё установок каталитического крекинга, гидрокрекинга или пиролиза и в некоторых случаях - термического крекинга с получением дистиллятного крекинга - остатка, направляемого далее на коксование с целью получения нефтяных коксов. О чёткости разделения мазута обычно судят по фракционному составу и цвету вакуумного газойля. Последний показатель косвенно характеризует содержание смолисто - асфальтеновых веществ, то есть коксуемость и содержание металлов. Металлы, особенно никель и ванадий, оказывают отрицательное влияние на активность, селективность и срок службы катализаторов процессов гидрооблагораживания и каталитической переработки газойлей. Поэтому при эксплуатации промышленных установок ВТ исключительно важно уменьшить унос жидкости (гудрона) в концентрационную секцию вакуумной колонны в виде брызг, пены, тумана и т.д. В этой связи вакуумные колонны по топливному варианту имеют при небольшом числе тарелок (или невысоком слое насадки) развитую питательную секцию: отбойники из сеток и промывные тарелки, где организуется рециркуляция затемнённого продукта. Для предотвращения попадания металлоорганических соединений в вакуумный газойль иногда вводят в сырьё в небольших количествах антипенную присадку типа силоксан.

В процессах вакуумной перегонки, помимо проблемы уноса жидкости, усиленное внимание уделяется обеспечению благоприятных условий для максимального отбора целевого продукта без заметного его разложения. Многолетним опытом эксплуатации промышленных установок ВТ установлено, что нагрев мазута в печи выше 420 - 425 °С вызывает интенсивное образование газов разложения, закоксовывание и прогар труб печи, осмоление вакуумного газойля. При этом, чем тяжелее нефть, тем более интенсивно идёт газообразование и термодиструкция высокомолекулярных соединений сырья. Вследствие этого при нагреве мазута до максимально допустимой температуры уменьшают время его пребывания в печи, устраивая многопоточные змеевики (до четырёх), применяют печи двустороннего облучения, в змеевик печи подают водяной пар и уменьшают длину трансферного трубопровода (между печью и вакуумной колонной). Для снижения температуры низа колонны организуют рецикл (квенчинг) частично охлаждённого гудрона. С целью снижения давления на участке испарения печи концевые змеевики выполняют из труб большего диаметра и уменьшают перепад высоты между вводом мазута в колонну и выходом его из печи. В вакуумной колонне применяют ограниченное количество тарелок с низким гидравлическим сопротивлением или насадку; используют вакуусоздающие системы, обеспечивающие достаточно глубокий вакуум. Количество тарелок в отгонной секции также должно быть ограничено, чтобы обеспечить малое время пребывания нагретого гудрона. С этой целью одновременно уменьшают диаметр куба колонны. В процессах вакуумной перегонки мазута по топливному варианту преимущественно используют схему однократного испарения, применяя одну сложную ректификационную колонну с выводом дистиллятных фракций через отпарные колонны или без них. При использовании отпарных колонн по высоте основной вакуумной колонны организуют несколько циркуляционных орошений.

В последние годы в мировой нефтепереработке всё более широкое распространение при вакуумной перегонки мазута получают насадочные контактные устройства регулярного типа, обладающие, по сравнению с тарельчатыми, наиболее важными преимуществами - весьма низким гидравлическим сопротивлением на единицу теоретической тарелки. Это достоинство регулярных насадок позволяет конструировать вакуумные ректификационные колонны, способные обеспечивать более глубокий отбор газойлевых (масляных) фракций с температурой конца кипения вплоть до 600 °С, либо при заданной глубине отбора существенно повысить чёткость фракционирования масляных дистиллятов.

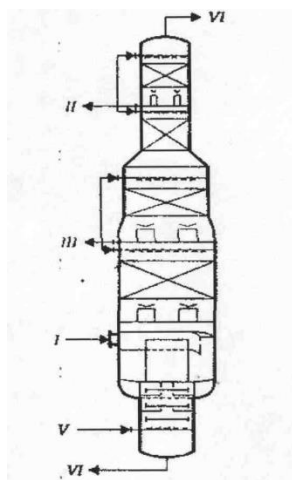
Применяемые в настоящее время высокопроизводительные вакуумные колонны с регулярными насадками по способу организации относительно движения

контактирующих потоков жидкости и пара можно подразделить на следующие 2 типа: противоточные и перекрёстноточные.

Противоточные вакуумные колонны с регулярными насадками конструктивно мало отличаются от традиционных малотоннажных насадочных колонн: только вместо насадок насыпного типа устанавливаются блоки или модули из регулярной насадки и устройства для обеспечения равномерного распределения жидкостного орошения по сечению колонны. В сложных колоннах число таких блоков (модулей) равно числу отбираемых фракций мазута. Вакуумная насадочная колонна противоточного типа фирмы «Гримма» (ФРГ) предназначена для глубокой вакуумной перегонки мазута с отбором вакуумного газойля с температурой конца кипения до  $550^{\circ}\text{C}$ . Отмечаются следующие достоинства этого процесса:

- высокая производительность - до 4 млн. т/год по мазуту;
- возможность получения глубоковакуумного газойля с температурой конца кипения более  $550^{\circ}\text{C}$  низкими коксумостью (менее 0,3 % масс. по Конрадсону) и содержанием металлов менее 2,5 ppm;
- пониженная (на 10 -  $15^{\circ}\text{C}$ ) температура нагрева мазута после печи;
- более чем в 2 раза снижение потери давления в колонне;
- существенное снижение расхода водяного пара на отпарку.

На некоторых отечественных НПЗ внедрена и успешно функционирует принципиально новая высокоэффективная технология вакуумной перегонки мазута в перекрёстноточных насадочных колоннах (разработчики - профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета К.Ф. Богатых с сотрудниками).



1 - мазут; II - легкий вакуумный дистиллят; III - глубоковакуумный газойль; IV - гудрон; V - водяной пар; VI - газы и пары к вакуумсоздающей системе.

Рисунок 4 - Принципиальная конструкция противоточной насадочной колонны



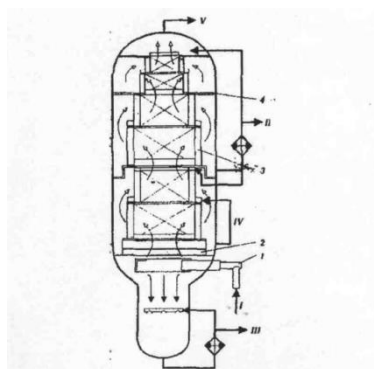
Гидродинамические условия контакта паровой и жидкой фаз в пере-крёстноточных насадочных колоннах (ПНК) существенно отличаются от таковых при противотоке. В противоточных насадочных колоннах насадка занимает всё поперечное сечение колонны, а пар и жидкость движутся навстречу друг другу. В ПНК насадка занимает только часть поперечного сечения колонны (в виде различных геометрических фигур: кольцо, треугольник, четырёхугольник, многоугольник и т.д.). Перекрёстноточная регулярная насадка изготавливается из традиционных для противоточных насадок материалов: плетёной или вязаной металлической сетки (так называемые рукавные насадки), просечно - вытяжных листов, пластин и т.д. Она проницаема для паров в горизонтальном направлении и для жидкости в вертикальном направлении. По высоте ПНК разделена распределительной плитой на несколько секций (модулей), представляющих собой единую совокупность элемента регулярной насадки с распределителем жидкостного орошения. В пределах каждого модуля организуется перекрёстноточное (поперечное) контактирование фаз, то есть движение жидкости по насадке сверху вниз, а пара - в горизонтальном направлении. Следовательно, в ПНК жидкость и пары проходят различные независимые сечения, площади которых можно регулировать (что даёт проектировщику дополнительную степень свободы), а при противотоке - одно и то же сечение. Поэтому перекрёстноточный контакт фаз позволяет регулировать в оптимальных пределах плотность жидкого и парового орошения изменением толщины и площади поперечного сечения насадочного слоя и тем самым обеспечить почти на порядок превышающую при противотоке скорость паров (в расчёте на горизонтальное сечение) без повышения гидравлического сопротивления и значительно широкий диапазон устойчивой работы колонны при сохранении в целом по аппарату принципа и достоинств противотока фаз, а также устранить такие дефекты, как захлёбывание, образование байпасных потоков, брызгоунос и другие, характерные для противоточных или тарельчатых колонн.

Экспериментально установлено, что перекрёстноточный насадочный блок конструкции Уфимского государственного нефтяного университета (УГНТУ), выполненный из металлического сетчато-вязанного рукава, высотой 0,5 м, эквивалентен одной теоретической тарелке и имеет гидравлическое сопротивление в пределах всего 1 мм рт. ст. (133,3 Па), то есть в 3 - 5 раз ниже по сравнению с клапанными тарелками. Это достоинство особенно важно тем, что позволяет обеспечить в зоне питания вакуумной ПНК при её оборудовании насадочным слоем, эквивалентным 10 - 15 тарелкам, остаточное давление менее 20 - 30 мм рт. ст. (27 - 40 ГПа) и, как следствие, значительно углубить отбор вакуумного газойля и тем самым существенно расширить ресурсы сырья для каталитического крекинга или гидрокрекинга. Так, расчёты показывают, что при

глубоковакуумной перегонке нефтей типа западно - сибирских выход утяжелённого вакуумного газойля 350 - 690 °С составит 34,1 % (на нефть), что в 1,5 раз больше по сравнению с отбором традиционного вакуумного газойля 350 - 500 °С (выход которого составляет 24,2 %). С другой стороны, процесс в насадочных колоннах можно осуществлять в режиме обычной вакуумной перегонки, но с высокой чёткостью погоноразделения, например масляных дистиллятов. Низкое гидравлическое сопротивление регулярных насадок позволяет «вместить» в вакуумную колонну стандартных типоразмеров в 3 - 5 раза большее число теоретических тарелок. Возможен и такой вариант эксплуатации глубоковакуумной насадочной колонны, когда перегонка мазута осуществляется с пониженной температурой нагрева или без подачи водяного пара.

Возможность организации в ПНК высокоплотного жидкостного орошения важна для эксплуатации высокопроизводительных установок вакуумной или высоковакуумной перегонки мазута, оборудованных колонной большого диаметра.

В ПНК, в отличие от противоточных колонн, насадочный слой занимает только часть её горизонтального сечения на порядок и более меньшую. В этом случае для организации жидкостного орошения в вакуумной ПНК потребуется 250 м<sup>3</sup>/ч жидкости, даже при плотности орошения 50 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>ч, что энергетически выгоднее и технически проще.



1 - телескопическая трансферная линия; 2 - горизонтальный отбойник; 3 - блок перекрестноточной регулярной насадки квадратного сечения; 4 -распределительная плита; I - мазут; II - вакуумный газойль; III - гудрон; IV -затемненный газойль; V - газы и пары.

Рисунок 5 - Принципиальная конструкция вакуумной перекрестноточной насадочной колонны АВТ

На рисунке 5 представлена принципиальная конструкция вакуумной перекрёстноточной насадочной колонны, внедрённой на АВТ - 4 ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Она предназначена для вакуумной перегонки мазута с отбором широкого вакуумного газойля - сырья каталитического крекинга. Она представляет собой

цилиндрический вертикальный аппарат с расположением насадочных модулей внутри колонны по квадрату. Диаметр колонны 8 м, высота укрепляющей части около 16 м. В колонне смонтирован телескопический ввод сырья, улита, отбойник и шесть модулей регулярной насадки УГНТУ. Четыре верхних модуля предназначены для конденсации вакуумного газойля, пятый является фракционирующим, а шестой служит для фильтрации и промывки паров. Для снижения крекинга в нижнюю часть колонны вводится охлаждённый до 320 °С и ниже гудрон в виде квенчинга. Поскольку паровые и жидкостные нагрузки в ПНК различны по высоте, насадочные модули выполнены различными по высоте и ширине в соответствии с допустимыми нагрузками по пару и жидкости. Предусмотрены циркуляционное орошение, рецикл затемнённого продукта, надёжные меры против засорения сетчатых блоков механическими примесями, против вибрации сетки и проскока брызгоуноса в вакуумный газойль.

Давление в зоне питания колонны составило 20 - 30 мм рт. ст. (27 - 40 ГПа), а температура верха 50 - 70 °С; конденсация вакуумного газойля была почти полной: суточное количество конденсата лёгкой фракции (18 - 290 °С) в ёмкости - отделителе воды - составило менее 1 т. В зависимости от требуемой глубины переработки мазута ПНК может работать как с нагревом его в глубоком вакууме, так и без нагрева за счёт самоиспарения сырья в глубоком вакууме, а также в режиме сухой перегонки. Способы улучшения работы вакуумных колонн. Для улучшения работы вакуумных колонн можно использовать несколько процессов:

- понижение остаточного давления на верху колонн до 6 - 8 кПа (как правило, 10 - 15 кПа). Нужно сократить содержание фракций до 350 °С в мазуте. Но на Уфимском НПЗ считают, что не следует добиваться исчерпывающего отбора дизельных фракций в атмосферной колонне, да это и недостижимо. Отбор дизельных фракций в вакуумной колонне позволяет разгрузить атмосферную часть установки, экономить энергоресурсы и добиться практически полного отбора этих фракций;

- использовать контактные устройства с минимальным гидравлическим сопротивлением, а следовательно, перейти к регулярным насадкам. Применение регулярной насадки позволяет получать высокую эффективность и низкое гидравлическое сопротивление, на 30 % уменьшает энергоёмкость за счёт уменьшения гидравлического сопротивления и сокращений расхода водяного пара;

- необходимо полное отделение паровой фазы от жидкой в зоне ввода сырья в колонну. Специальных устройств для этого нет. Отсюда закоксовывание, забивка каплеуловителей. Этого можно избежать при применении некоторых сепарирующих устройств.

Модернизация вакуумной колонны установки АВТ - 4 была произведена в АО «Нижегороднефтеоргсинтез» по контракту с швейцарской фирмой. В вакуумной колонне, содержащей 17 желобчатых тарелок, отбираются только две масляных фракции: средней вязкости и высокой вязкости. Это фракции невысокого качества. Вынос дизельных фракций и перегрузка вакуум создающей аппаратуры при узком диапазоне изменения нагрузок вызвали необходимость проведения модернизации с целью получения фракции дизельного топлива, и трёх масляных фракций хорошего качества. В процессе модернизации - произвели замену тарелок на 5 слоев насадки, смонтировали 3-х секционную отпарную колонну с тарелками. Результатом модернизации явилась стабильная работа колонны при нагрузках от 60 % до 120 % мощности. Уменьшились энергозатраты, так как температура мазута на выходе из печи снижена с 395 до 375 °С, температура верха вакуумной колонны с 190 °С до 120 °С и сократились выбросы. Качество получаемых масляных дистиллятов соответствует требованиям технологического процесса.

Есть другой вариант модернизации: в основной вакуумной колонне отбирают вакуумный газойль 350 - 500 °С с обычным отбором от потенциала (70 - 80 %). Остаток из колонны направляют в испарительную колонну, где давление такое же, как наверху основной колонны, а в низ вводится водяной пар (в низ основной колонны пар не подаётся). Это позволяет получить дополнительное количество вакуумного газойля с началом кипения до 500 °С и довести отбор до 90 - 95 % от потенциала.

#### Контрольные вопросы

1. Каково назначение и особенности процесса вакуумной перегонки мазута?
2. Какие требования предъявляются к качеству вакуумного газойля и как они обеспечиваются?
3. Каковы преимущества регулярной насадки по сравнению с ректификационными тарелками при эксплуатации вакуумных колонн?
4. Каков недостаток регулярной насадки?
5. Какое влияние оказывают отпарные колонны на качество масляных погонов вакуумной колонны?
6. Каковы пути увеличения отбора вакуумного дистиллята при работе вакуумного блока установки атмосферно-вакуумной трубчатки?
7. Каковы пути уменьшения энергозатрат при работе вакуумного блока атмосферно-вакуумной трубчатки?

### Тема 3.1.4 Стабилизация бензинов

Во фракциях лёгкого и тяжёлого бензинов, отбираемых с верха соответственно отбензинивающей и атмосферной колонн, содержатся растворённые углеводородные газы ( $C_1 - C_4$ ). Поэтому прямогонные бензины должны подвергаться вначале стабилизации с выделением сухого ( $C_1 - C_3$ ) и сжиженного ( $C_2 - C_4$ ) газов и последующим их рациональным использованием.

Прямогонные бензины после предварительной стабилизации не могут быть использованы непосредственно как автомобильные бензины ввиду их низкой детонационной стойкости. Для регулирования пусковых свойств и упругости паров товарных автобензинов обычно используется только головная фракция бензина н.к. - 62 ( $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), которая обладает к тому же достаточно высокой детонационной стойкостью.

Для последующей переработки стабилизированные бензины подвергаются вторичной перегонке на фракции, направляемые как сырьё процессов каталитического риформинга с целью получения высокооктанового бензина или индивидуальных ароматических углеводородов - бензола, толуола и ксилолов. При производстве ароматических углеводородов исходный бензин разделяют на следующие фракции с температурными пределами выкипания: 62 -  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  (бензолную), 85 - 105 ( $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) (толуольную) и 105 (120) -  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ксилольную). При топливном варианте переработки прямогонные бензины достаточно разделить на 2 фракции: н.к. -  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 85 -  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для стабилизации и вторичной перегонки прямогонных бензинов с получением сырья каталитического риформинга топливного направления применяют в основном двухколонные схемы, включающие колонну стабилизации и колонну вторичной перегонки бензина на фракции н.к. -  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 85 -  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Как наиболее экономически выгодной схемой разделения стабилизированного бензина на узкие ароматические фракции признана последовательно - параллельная схема соединения колонн вторичной перегонки, как это принято в блоке стабилизации и вторичной перегонки установки ЭЛОУ - АВТ - 6. В соответствии с этой схемой прямогонный бензин после стабилизации разделяется сначала на 2 промежуточные фракции (н.к. -  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 105 -  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), каждая из которых затем направляется на последующее разделение на узкие целевые фракции.

Повышение качества продуктов разделения при стабилизации прямогонного бензина.

Фракция  $C_5 - C_6$  стабильного бензина является балластом для каталитического риформинга. Она же в составе головки стабилизации является нежелательным компонентом для газодифракционирующих установок, так как снижает детонационную стойкость лёгкого бензина, получаемого на этих установках. Для устранения этого

нежелательного эффекта (при отсутствии на заводе блока вторичной перегонки бензина) нужно выводить фракцию  $C_5 - C_6$  боковым погоном из колонны стабилизации бензина на установке атмосферно-вакуумной трубчатки из укрепляющей секции. Это возможно при наличии достаточно большого числа тарелок в данной секции. Выведение фракции  $C_5 - C_6$  весьма положительно влияет на работу и адсорбционной газофракционирующей установки и на процесс каталитического риформинга.

Имеется пример Уфимского нефтеперерабатывающего завода практического применения колонны с двумя вводами сырья при стабилизации бензина. На Рязанском нефтеперерабатывающем заводе ввод небольшого количества холодного потока нестабильного бензина в стабилизатор на 10-ю тарелку выше ввода основной массы сырья позволил отказаться от увеличения поверхности конденсатора-холодильника. При совместной стабилизации бензинов колонн К1 и К2 рациональнее в качестве верхнего потока сырья использовать лишь бензин колонны К1, содержащий больше лёгких углеводородов, чем бензин К2.

#### Контрольные вопросы

1. Пути уменьшения расхода энергоресурсов в блоке стабилизации бензина.
2. Пути увеличения отбора сжиженных газов (и сокращение потерь газов) в блоке стабилизации бензина.
3. Какой вид сырья колонны стабилизации бензина в схеме атмосферной трубчатки целесообразно использовать в качестве холодного потока сырья и почему?
4. Укажите варианты работы колонны стабилизации бензина с получением фракции 85 - 180 °С как сырья каталитического риформинга.
5. Почему фракция  $C_5 - C_6$  является нежелательным компонентом сырья риформинга?
6. На наших отечественных нефтеперерабатывающих заводах есть опыт практической работы колонны стабилизации бензина с двумя вводами сырья?

## **РАЗДЕЛ 4 Процессы глубокой переработки вторичного сырья, их совершенствование и перспективы развития**

В результате изучения раздела студент должны:

иметь представление:

- о различных вариантах и типах процессов вторичной переработки нефти с использованием различных видов сырья;

- об основах технологии производства современных катализаторов;

знать:

- значение термических и термокаталитических процессов в решении задач углубления переработки нефтяного сырья;

- влияние типа сырья на параметры процессов вторичной переработки нефтяных фракций;

- химизм и механизм химических превращений нефтяного сырья вторичных процессов переработки нефти и углеводородных газов;

- типы реакционных устройств и оборудование процессов углубления переработки нефти;

- зависимость качества продуктов вторичной переработки от качества сырья и параметров процесса;

- роль катализаторов и современные катализаторы для термокаталитических процессов вторичной переработки нефтяного сырья;

- необходимость и пути расширения сырьевой базы;

- основы технологий и технологические схемы процессов глубокой переработки нефтяного сырья;

уметь:

- выбирать лучшее сырьё из нескольких видов по показаниям качества и их составу;

- выбирать катализатор, соответствующий по характеристикам поставленным задачам производства;

- выбирать схему и способы переработки нефтяного сырья;

- составлять и рассчитывать материальные балансы процессов глубокой переработки нефтяного сырья;

- выбирать оптимальные варианты и параметры процессов глубокой переработки.

### **Глава 4.1 Термические процессы. Термодеструктивные процессы**

1. Типы и назначение термических процессов.

2. Пиролиз.

3. Термический крекинг.
4. Висбрекинг тяжёлого сырья.
5. Коксование.
6. Производство технического углерода (сажи).

#### Тема 4.1.1 Типы и назначение термических процессов

Под термическими процессами подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья - совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, то есть без применения катализаторов. Основные параметры термических процессов, влияющих на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов - качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза (термин, применяемый к термическим процессам по аналогии с катализом в каталитических процессах).

В современной нефтепереработке применяются следующие типы термических процессов:

1. Термический крекинг высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2 - 4 МПа) и температуре 500 - 540 °С с получением газа и жидких продуктов.

С начала возникновения и до середины XX в. Основным назначением этого «знаменитого» в своё время процесса было получение из тяжёлых нефтяных остатков дополнительного количества бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной детонационной стойкостью (60 - 65 пунктов по ОЧММ - октановое число по моторному методу), но низкой химической стабильностью. В связи с внедрением и развитием более эффективных каталитических процессов, таких как каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование и др., процесс термического крекинга остаточного сырья как бензин производящий ныне утратил своё промышленное значение. В настоящее время термический крекинг применяется преимущественно как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля. Применительно к тяжёлым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получивший название висбрекинга - процесс лёгкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлениях (1,5 - 3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива.

2. Коксование - длительный процесс термолиза тяжёлых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и



температурах 470 - 540 °С. Основное целевое назначение коксования - малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

3. Пиролиз - высокотемпературный (750 - 800 °С) термолиз газообразного, лёгкого или среднестиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефин - содержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированные жидкости широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов.

4. Процесс получения технического углерода (сажи) - высокотемпературный (свыше 1200 °С) термолиз тяжёлого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жёсткий пиролиз, направленный не на получение олефинсодержащих газов, а на производство твёрдого высокодисперсного углерода - продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья по существу на составляющие элементы.

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

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

В качестве сырья термодеструктивных процессов нефтепереработки, кроме пиролиза, используются остатки прямой перегонки (мазуты, полу - гудроны, гудроны), термического крекинга, пиролиза (смолы), деасфальтизации (деасфальтизат или асфальтит) и высококипящие ароматизированные концентраты и газойли, получаемые на основе дистиллятных продуктов (экстракты масляного производства, тяжёлые газойли каталитического крекинга, коксования, дистиллятные крекинг - остатки и др.). В процессах пиролиза наилучшим видом сырья являются парафиновые углеводороды, дающие максимальный выход олефинов: газообразные (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (низкооктановые бензины и керосиногазойлевые фракции). Тяжёлые нефтяные остатки (ТНО) представляют собой сложную многокомпонентную и полидисперсную по молекулярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений,

включающих, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и металлы, такие как ванадий, никель, железо, молибден и др. Основными компонентами первичных (нативных) ТНО являются масла, смолы (мальтены) и асфальтены. Во вторичных ТНО, подвергнутых термодеструктивному воздействию, могут присутствовать, кроме перечисленных компонентов, карбены и карбоиды.

Качество ТНО как сырья термодеструктивных (а также каталитических) процессов, кроме группового их состава, определяется в значительной степени и содержанием в них гетеросоединений. Как правило, с утяжелением нативных ТНО практически все основные гетероатомные элементы концентрируются в высокомолекулярной их части. Содержание гетеросоединений в ТНО колеблется в широких пределах в зависимости от качества исходной нефти, глубины отбора и технологии получения остатков.

Основными типами сернистых соединений в ТНО являются высокомолекулярные сульфиды с углеводородной частью парафинового, нефтяного, ароматического и смешанного строения, а также гомологи тиофанов и теофенов. Молекулярная масса сернистых соединений составляет 250 - 10000. основная часть сернистых соединений в ТНО связана с ароматическими и смолисто-асфальтовыми структурами, в состав которых могут входить и другие гетероатомы. Проявляются следующие закономерности в распределении гетеросоединений: в нативных ТНО с высоким содержанием смол и асфальтенов (то есть с высокой коксуемостью) содержится больше сернистых, азотистых, кислородных и металлоорганических (преимущественно ванадия и никеля) соединений.

Содержание азота в ТНО составляет 0,2 - 0,6 % масс. Установлено, что азотосодержащие соединения в ТНО относятся преимущественно к структурам с третичным атомом азота. Среди них преобладают алкил- и циклоалкилпроизводные пиридинов, хинолинов, акридинов и нейтральные соединения типа пиррола, индола и карбазола. В остатках высокосернистых нефтей распределение основных азотистых соединений примерно следующее (в % от общего их содержания):

Хинолины и их нафтеновые гомологи 50 - 70.

Бензохинолины и их нафтеновые гомологи 25 - 40.

Бензтиозолы и их нафтеновые гомологи 7 - 15.

Кислородные соединения в ТНО входят в состав смол и асфальтенов.

Основная часть металлоорганических соединений концентрируется также в смолисто-асфальтовых компонентах ТНО. В масляной части ванадий практически полностью отсутствует, а часть никеля присутствует в дистиллятах. Содержание ванадия в ТНО тем больше, чем выше содержание серы, а никеля - чем выше содержание азота. В ТНО малосернистых нефтей содержание никеля выше, чем ванадия. Установлено, что

основное количество ванадия и никеля представлено в нефтяных остатках в виде металлоорганических соединений непорфиринового характера (например, 62 и 60 % соответственно в мазуте ромашкинской нефти), а меньшая их часть - в виде металлопорфириновых комплексов (27 и 33 % соответственно).

На практике для оценки качества сырья термодеструктивных процессов, пользуются такими показателями как, вязкость, температура размягчения, индекс корреляции, плотность, коксуемость, элементарный состав, групповой химический состав.

#### Контрольные вопросы

1. Перечислить типы термических процессов в современной нефтепереработке и их назначения.
2. Дать краткую характеристику сырья термодеструктивных процессов.
3. Каково влияние качество сырья на процесс термолиза нефтяных остатков?

#### **Тема 4.1.2 Пиролиз**

Назначение процессов пиролиза, получивших в современной мировой нефтехимии широкое распространение, является производство низших олефинов, преимущественно этилена, являющихся ценным сырьём (мономером) для синтеза важнейших нефтехимических продуктов.

Процесс пиролиза в зависимости от целевого назначения может быть направлен на максимальный выход этилена (этиленовые установки), пропилена или бутиленов и бутадиена. Наряду с газом в процессе образуется некоторое количество жидкого продукта, содержащего значительные количества моноциклических (бензол, толуол, ксилолы и др.) и полициклические (нафталин, антрацен и др.) ароматические углеводородов.

Получаемый при пиролизе этилен используется для производства оксида этилена, этилового спирта, полимеров (полиэтилена), стирола, пластмасс и др.

Пропилен является исходным мономером для производства полипропилена, акрилонитрила и бутадиена.

Основные направления использования жидких продуктов пиролиза - бензола и других ароматических углеводородов, нефтеполимерных смол, как компонент автобензинов, котельных топлив, сырья для производства технического углерода, пеков, высококачественных коксов и др.

Сырьём в процессах пиролиза служат газообразные и жидкие углеводороды: газы, лёгкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга и реже керосиногазойлевые фракции.

От сырья и технологического режима пиролиза зависят выходы продуктов. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана. По мере утяжеления сырья выход этилена снижается и увеличивается выход жидких продуктов — смол пиролиза.

Из технологических параметров на выход низших олефинов наибольшее влияние оказывает температура, время контакта и парциальное давление углеводородов в реакционной зоне.

При данной температуре с увеличением времени контакта ( $\tau$ ) концентрация олефина в пиролизе (следовательно, и его выход) растёт, достигает максимального значения при  $\tau_{\text{опт}}$ , затем падает. С повышением температуры величина максимума выхода олефинов растёт, и этот максимум достигается при меньших значениях  $\tau_{\text{опт}}$ . Причём для каждого индивидуального олефина имеется свой оптимальный режим пиролиза, обеспечивающий максимум его выхода (этиленовый, пропиленовый или бутиленовые режимы пиролиза).

Увеличению выхода олефинов способствует также снижение парциального давления сырья в реакционной зоне путём разбавления его водяным паром или, что более эффективно, водородом.

Разбавление сырья пиролиза водяным паром и особенно водородом приводит не только к увеличению выхода этилена, но, и, что исключительно важно, эффективно замедляет скорость вторичных реакций синтеза, приводящих к образованию пироуглерода. Водород в условиях пиролиза является не только разбавителем, но и гидрирующим компонентом, тормозящим образование тяжёлых продуктов конденсации, в том числе пироуглерода.

#### Промышленное оформление процесса

На современных высокопроизводительных этиленовых установках (ЭП - 300, ЭП - 450 производительностью соответственно 300 и 450 тыс. т этилена в год) применяются мощные пиролизные печи, специально сконструированные для условий интенсивного высокотемпературного нагрева (до 870 - 920 °С) с временем пребывания сырья в реакционных змеевиках в пределах 0,01 - 0,1 с. Они характеризуются вертикальным расположением труб радиантных змеевиков в виде однорядного экрана с двухсторонним облучением панельными горелками беспламенного горения (или с факельными горелками с настильным пламенем). Проход по трубам радиантного змеевика организован в виде нескольких (от 4 до 12) параллельных потоков (секций). Каждая секция состоит из нескольких жаропрочных труб (от 3 до 12) длиной от 6 до 16 м диаметром 75 - 150 мм. Мощность одной пиролизной печи достигает до 50 тыс. т этилена в год.

Следующий по значимости аппарат пиролиза - закалочный аппарат, предназначенный для осуществления быстрого охлаждения продуктов процесса. Ранее для этой цели применяли закалочные аппараты, в которых быстрое охлаждение достигалось за счёт впрыскивания водяного конденсата. На современных пиролизных установках применяют закально-испарительные аппараты (ЗИА), представляющие собой газотурбинные котлы-утилизаторы. В результате высокой линейной скорости продуктов пиролиза, движущихся по трубам, предотвращается оседание твёрдых частиц на их стенках, увеличивается коэффициент теплопередачи и достигается быстрое (за 0,015 - 0,03 с) охлаждение до 350 - 400 °С. За счёт этого тепла из водяного конденсата, поступающего в ЗИА, регенерируется пар высокого давления (11 - 13 МПа), который отделяется в паросборнике, перегревается до 450 °С в одной из секций пиролизной печи и затем используется для турбокомпрессора.

Сырьём установки служит фракция 62 - 180 °С прямогонного бензина и фракция 62 - 140 °С бензина - рафината каталитического риформинга. Предусмотрен также пиролиз этана и пропана, получаемых в процессе и с заводских ГФУ.

Материальный баланс установки ЭП - 300, % масс.

Продукты

Водород – метановая фракция 17,7

Этилен 25,5

Пропилен 16,2

Пропан 1,0

Бутан – бутилены 12,2

Фракция н.к. – 150 °С 19,9

150 – 250 °С 1,5

Остаток > 250 °С 3,3

Потери 2,7

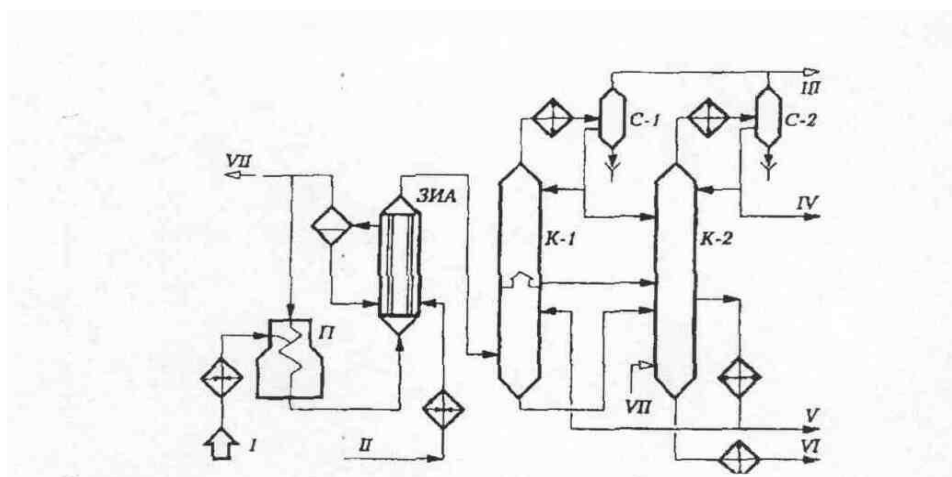
Технологическая схема

Бензин после нагрева в теплообменниках подаётся в девять параллельно работающих трубчатых печей (на схеме показана одна), а этан - пропановая фракция подаётся в десятую печь. На выходе из камеры конвекции в сырьё вводится водяной пар в количестве 50 % масс. по бензину и 30 % масс. по этан - пропану. Температура на выходе из змеевиков печи 810 - 840 °С, продолжительность реакции 0,3 - 0,6 с. Продукты пиролиза далее поступают в тубы закалочных аппаратов ЗИА. Охлаждённые до 400 °С пиропродукты затем направляются в низ промывочной колонны К1, где контакте с охлаждённым квенчингом (фракцией 150 - 250 °С) охлаждается до 180 °С и отмывается от

твёрдых частиц углерода. Тяжёлый конденсат с низа К1 подаётся на ректификацию в колонну К2.

Газы и пары, поднимающиеся из нижней части К1, проходят глухую тарелку и подвергаются ректификации на верхних тарелках колонны. Конденсат с аккумулятора К1 подаётся также в колонну К2. Выходящий с верха колонны К1 пирогаз с парами лёгких фракций пироконденсата охлаждается в водяном холодильнике до 30 °С и поступает в газосепаратор С1. Лёгкий конденсат подаётся на орошение верха К1 и на ректификацию К2. Выводимый с верха С1 пирогаз подаётся на моноэтаноламиновую очистку и далее на ГФУ.

Из К2 выводится с установки пиробензин (фракция н.к. - 150 °С), лёгкая смола (150 - 250 °С) и тяжёлая смола (> 250 °С). Часть лёгкой смолы циркулирует в качестве квенчинга через колонну К1.



I - сырьё; II - конденсат; III - газы пиролиза; IV - бензиновая фракция (н.к. - 150 °С); V - легкая смола; VI - тяжелая смола; VII - водяной пар.

Рисунок 6 - Принципиальная схема установки пиролиза бензина

#### Контрольные вопросы

1. Каково целевое назначение и сырьё процессов пиролиза?
2. Объяснить влияние технологических параметров пиролиза на выход олефинов.
3. Привести принципиальную технологическую схему установки пиролиза, её режимные параметры и материальный баланс.

#### Тема 4.1.3 Термический крекинг

Процесс термического крекинга тяжёлых нефтяных остатков в последние годы в мировой нефтепереработке практически утратил своё «бенз-инопроизводящее» значение. В настоящее время этот процесс получил новое назначение - термоподготовка дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля - сырья для последующего получения технического углерода (сажи).

В качестве сырья установки термического крекинга дистиллятного сырья (ТКДС) предпочтительно используются ароматизированные высококипящие дистилляты: тяжёлые газойли каталитического крекинга, тяжёлая смола пиролиза и экстракты селективной очистки масел.

При ТКДС за счёт преимущества протекания реакций дегидроконденсации аренов, образующихся при крекинге парафино-нафтеновых углеводородов, а также содержащихся в исходном сырье, происходит дальнейшая ароматизация сырья.

Основными целевыми продуктами ТКДС являются термогазойль (фракция 200 - 480 °С) и дистиллятный крекинг - остаток - сырьё установок замедленного коксования - с целью получения высококачественного кокса, например, игольчатой структуры. В процессе получают также газ и бензиновую фракцию.

Наиболее важными показателями качества термогазойля являются индекс корреляции, содержание серы, коксуемость, фракционный состав, вязкость и температура застывания.

Индекс корреляции термогазойля ( $I_k$ ) принято рассчитывать в зависимости от плотности ( $d_4^{20}$ ) и средней температуры кипения ( $T_{кип}$ ) по формуле

$$I_k = 474 d_4^{20} - 456,8 + 48640/T_{кип}.$$

Между индексом корреляции и коэффициентом ароматизированности (А) сырья установлена следующая зависимость

$$I_k = 0,58 A + 9,$$

$$\text{где } A = K_o \cdot C_o;$$

$K_o$  - число ароматических колец в кинтетической молекуле сырья;

$C_o$  - содержание углеводорода в циклической структуре, %.

Эта формула даёт удовлетворительные результаты при изменении А в пределах 140 - 200 или  $K_i$  в диапазоне 90 - 120.

Выход сажи и её дисперсность зависит прежде всего от индекса корреляции термогазойля. Поэтому потребители газового сырья предъявляют повышенные требования к его ароматизованности и плотности. В термогазойле ограничивают коксуемость, зольность и содержание смолисто - асфальтовых веществ.

Кроме термической ароматизации, индекс корреляции термогазойля возможно значительно повысить путём вакуумной перегонки продукта ТКДС (от 90 до 150 и выше). При этом одновременно с повышением качества термогазойля происходит увеличение его выхода почти вдвое. В этой связи на ряде отечественных НПЗ установки ТКДС были дооборудованы вакуумной колонной.

По технологическому оформлению установки ТКДС практически мало, чем отличаются от своих предшественников - установок двухпечного крекинга нефтяных остатков бензинового профиля. Это объясняется тем, что в связи с утратой бензинопроизводящего назначения крекинг - установок появилась возможность для использования их без существенной реконструкции по новому назначению, переняв при этом богатейший опыт многолетней эксплуатации таких нелёгких в управлении процессов. Причём переход на дистиллятное сырьё, которое выгодно отличается от остаточного сырья меньшей склонностью к закоксовыванию, значительно облегчает эксплуатацию установок ТКДС.

Ещё в ранний период создания крекинг - процессов было установлено, что при однократном крекинге не удаётся достичь требуемой глубины термоллиза тяжёлого сырья из-за опасности закоксовывания змеевиков печи и выносных реакционных аппаратов. Большим достижением в совершенствовании их технологии является разработка двухступенчатых систем термического крекинга, в котором в одной из печей проводится мягкий крекинг легко крекируемого исходного сырья, а во второй - жёсткий крекинг более термостойких средних фракций термоллиза. На современных установках ТКДС сохранён оправдавший себя принцип двукратного селективного крекинга исходного сырья и рециркулируемых средних фракций крекинга, что позволяет достичь требуемой глубины ароматизации термогазойля.

#### Технологическая схема

Установка состоит из следующих секций: реакторное отделение, включающее печи крекинга тяжёлого П1 и лёгкого П2 сырья и выносную реакционную колонну К1; отделение разделения продуктов крекинга, которое включает испарители высокого давления К2 и низкого К4 давления для отделения крекинг - остатка, комбинированную ректификационную колонну высокого давления К3, вакуумную колонну К5 для отбора вакуумного термогазойля и тяжёлого крекинг - остатка и газосепараторов С1 и С2 для отделения газа от нестабильного бензина.

Исходное сырьё после нагрева в теплообменниках поступает в нижнюю секцию колонны К3. Она разделена на 2 секции полу-глухой тарелкой, которая позволяет перейти в верхнюю секцию только парам. Продукты конденсации паров крекинга в верхней секции накапливаются в аккумуляторе (кармане) внутри колонны. Поток тяжёлого и лёгкого сырья, отбираемые соответственно с низа и из аккумулятора К3, подаются в змеевики трубчатых печей П1 и П2, где нагреваются до температуры соответственно 500 и 550 °С и далее поступают для углубления крекинга в выносную реакционную камеру К1. Продукты крекинга затем направляются в испаритель высокого давления К2. Крекинг





верх 495 - 500 2,0 - 2,6

низ 460 – 470 -

Испаритель высокого давления К2

верх 450 - 460 1,0 - 1,3

низ 430 - 440 -

Ректификационная колонна К3

верх 180 - 220

аккумулятор 300 - 330 0,9 - 1,3

низ 390 - 410

Испарительная колонна низкого давления К4

верх 170 - 200

низ 400 - 415 0,25 - 0,40

Вакуумная колонна К5

вход 305 - 345 0,007 - 0,013

верх 70 - 90

низ 300 - 320

Материальный баланс установки ТКДС при получении серийного (1) и вакуумного термогазойля (2) 1 2

Головка стабилизации бензина 1,3 1,3

Стабильный бензин 20,1 20,1

Термогазойль 24,2 52,6

Дистиллятный крекинг - остаток 48,3 19,9

Потери 1,1 1,1

Контрольные вопросы

1. Каково влияние качества сырья на процесс термолиза нефтяных остатков?
2. Как влияют температура и давление на процесс термолиза нефтяных остатков?
3. Каковы назначения термокрекинга дистиллятного сырья (ТКДС) и требования к термогазойлю?
4. Принципиальная технологическая схема процесса ТДК.
5. Указать технологические параметры в аппаратах.

#### **Тема 4.1.4 Висбрекинг тяжёлого сырья**

Наиболее распространённый приём углубления переработки нефти - это вакуумная перегонка мазута и отдельная переработка вакуумного газойля (каталитическим и гидрокрекингом) и гудрона. Получающийся гудрон, особенно в процессе глубоковакуумной перегонки, непосредственно не может быть использован как котельное

топливо из-за высокой вязкости. Для получения товарного котельного топлива из таких гудронов без их переработки требуется большой расход дистиллятных разбавителей, что сводит практически на нет достигнутое вакуумной перегонкой углубление переработки нефти. Наиболее простой способ неглубокой переработки гудронов - это висбрекинг с целью снижения вязкости, что уменьшает расход разбавителя на 20 - 25 % масс., а также соответственно общее количество котельного топлива. Обычно сырьём для висбрекинга является гудрон, но возможна и переработка тяжёлых нефтей, мазутов, даже асфальтов процессов деасфальтизации. Висбрекинг проводят при менее жёстких условиях, чем термокрекинг, вследствие того, что, во - первых, перерабатывают более тяжёлое, следовательно, легче крекируемое сырьё; во - вторых, допускаемая глубина крекинга ограничивается началом коксообразования (температура 440 - 500 °С, давление 1,4 - 3,5 МПа).

Исследованиями установлено, что по мере увеличения продолжительности (то есть углубления) крекинга вязкость крекинг - остатка вначале интенсивно снижается, достигает минимума и затем возрастает. Экстремальный характер изменения зависимости вязкости остатка от глубины крекинга можно объяснить следующим образом. В исходном сырье (гудроне) основным носителем вязкости являются натиевые асфальтены «рыхлой» структуры. При малых глубинах превращения снижение вязкости обуславливается образованием в результате термодеструктивного распада боковых алифатических структур молекул сырья более компактных подвижных вторичных асфальтенов меньшей молекулярной массы. Последующее возрастание вязкости крекинг - остатка объясняется образованием продуктов уплотнения - карбенов и карбоидов, также являющихся носителями вязкости. Считается, что более интенсивному снижению вязкости крекинг - остатка способствует повышение температуры при соответствующем сокращении продолжительности висбрекинга. Этот факт свидетельствует о том, что температура и продолжительность висбрекинга не полностью взаимозаменяемые между собой. Этот вывод вытекает также из данных о том, что энергия активации для реакции распада значительно выше, чем реакции уплотнения. Следовательно, не может быть полной аналогии в материальном балансе и особенно по составу продуктов между различными типами процессов висбрекинга. В последние годы в развитии висбрекинга в нашей стране и за рубежом определились два основных направления. Первое - это «печной» (или висбрекинг в печи с сокинг - секцией), в котором высокая температура (480 - 500 °С) сочетается с коротким временем пребывания (1,5 - 2 мин.). Второе направление - висбрекинг с выносной реакционной камерой, который, в свою очередь, может

различаться по способу подачи сырья в реактор на висбрекинг с восходящим потоком и с нисходящим потоком.

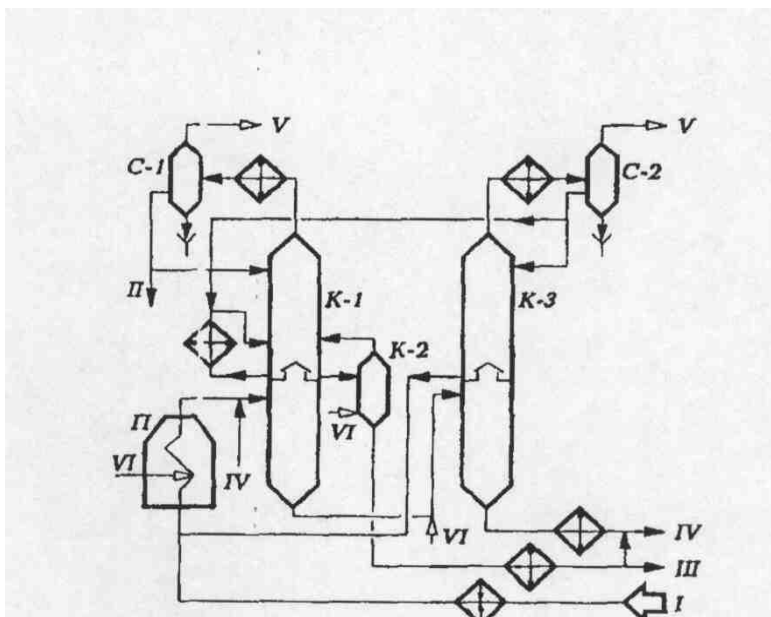
В висбрекинге второго типа требуемая степень конверсии достигается при более мягком температурном режиме (430 - 450 °С) и длительном времени пребывания (10 - 15 мин.). Низкотемпературный висбрекинг с реакционной камерой более экономичен, так как при одной и той же степени конверсии тепловая нагрузка на печь ниже. Однако при «печном» крекинге получается более стабильный крекинг - остаток с меньшим выходом газа и бензина, но зато с повышенным выходом газойлевых фракций. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция утяжеления сырья висбрекинга в связи с повышением глубины отбора тяжёлых нефтей с высоким содержанием асфальто - смолистых веществ повышенной вязкости и коксуемости, что существенно осложняет их переработку. Эксплуатируемые отечественные установки висбрекинга несколько различаются между собой, поскольку были построены либо по типовому проекту, либо путём реконструкции установок АТ или термического крекинга. Различаются они по числу и типу печей, колонн, наличием или отсутствием выносной реакционной камеры.

Материальный баланс висбрекинг висбрекинг с вакуумной перегонкой

Газ 3,7	3,0
Головка стабилизации 2,5	2,5
Бензин 12,0	8,5
Висбрекинг – остаток 81,3	–
Лёгкий вакуумный газойль –	6,0
Тяжёлый вакуумный газойль –	20,0
Вакуумный висбрекинг – остаток –	59,5
Потери 0,5	0,5

Технологическая схема

Остаточное сырьё (гудрон) прокачивается через теплообменники, где нагревается за счёт тепла отходящих продуктов до температуры 300 °С и поступает в нагревательно - реакционные змеевики параллельно работающих печей. Продукты висбрекинга выводятся из печей при температуре 500 °С и охлаждаются подачей квенчинга (висбрекинг остатка) до температуры 430 °С и направляются в нижнюю секцию ректификационной колонны К1. С верха этой колонны отводится парогазовая смесь, которая после охлаждения и конденсации в конденсаторах - холодильниках поступает в газосепаратор С1, где разделяется на газ, воду и бензиновую фракцию. Часть бензина используется для орошения верха К1, а балансовое количество направляется на стабилизацию.



I - сырьё; II - бензин на стабилизацию; III - керосино - газойлевая фракция (200 - 350 °С); IV - висбрекинг - остаток; V - газы ГФУ; VI - водяной пар.

Рисунок 8 - Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга гудрона

Из аккумулятора K1 через отпарную колонну K2 выводится фракция лёгкого газойля (200 - 350 °С) и после охлаждения в холодильниках направляется на смешение с висбрекингом - остатком или выводится с установки. Часть лёгкого газойля используется для создания промежуточного циркуляционного орошения колонны K1.

Кубовая жидкость из K1 поступает самотёком в колонну K3. За счёт снижения давления с 0,4 до 0,1 - 0,05 МПа и подачи водяного пара в переток из K1 в K3 происходит отпарка лёгких фракций.

Парогазовая смесь, выводимая с верха K3, после охлаждения и конденсации поступает в газосепаратор C2. Газы из него направляются к форсункам печей, а лёгкая флегма возвращается в колонну K1.

Из аккумулятора K3 выводится тяжёлая флегма, которая смешивается с исходным гудроном, направляемым в печи. Остаток висбрекинга с низа K3 после охлаждения в теплообменниках и холодильниках выводится с установки.

Для предотвращения закоксовывания реакционных змеевиков печей (объёмно-настильного пламени) в них предусмотрена подача турбулизатора - водяного пара на участке, где температура потока достигает 430 - 450 °С.

#### Висбрекинга с вакуумной перегонкой

На ряде НПЗ (Омском и Ново-Уфимском) путём реконструкции установок термического крекинга разработана и освоена технология комбинированного процесса

висбрекинга гудрона и вакуумной перегонки крекинг - остатка на лёгкий и тяжёлый вакуумные газойли и тяжёлый висбрекинг - остаток. Целевым продуктом процесса является тяжёлый вакуумный газойль, характеризующийся высокой плотностью (940 - 990 кг/м<sup>3</sup>), содержащий 20 - 40 % полициклических углеводородов, который может использоваться как сырьё для получения высокоиндексного термогазойля или электронного кокса, а также в качестве сырья процессов каталитического или гидрокрекинга и термокрекинга как без, так и с предварительной гидроочисткой. Лёгкий вакуумный газойль используется преимущественно как разбавитель тяжёлого гудрона. В тяжёлом висбрекинг - остатке концентрированные полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Поэтому этот продукт может найти применение как пек, связующий и вяжущий материал, компонент котельного и судового топлива и сырьё коксования. Для повышения степени ароматизации газойлевых фракций и сокращения выхода остатка процесс висбрекинга целесообразно проводить при максимально возможной высокой температуре и сокращённом времени пребывания. Комбинирование висбрекинга с вакуумной перегонкой позволяет повысить глубину переработки нефти без применения вторичных каталитических процессов, сократить выход остатка на 35 - 40 %.

Контрольные вопросы

1. Каковы целевые назначения и разновидности процесса висбрекинга.
2. Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга гудрона.
3. Режимные параметры и материальный баланс установки висбрекинга гудрона.

#### **Тема 4.1.5 Коксование**

Среди термических процессов наиболее широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил процесс замедленного коксования, который позволяет перерабатывать самые различные виды ТНО с выработкой продуктов, находящих достаточно квалифицированное применение в различных отраслях народного хозяйства. Другие разновидности процессов коксования ТНО - периодическое коксование в кубах и коксование в псевдооживленном слое порошкообразного кокса - нашли ограниченное применение.

Основное целевое назначение УЗК - производство крупно - кускового нефтяного кокса. Наиболее массовыми потребителями нефтяного кокса в мире и в нашей стране являются производства анодной массы и обожжённых анодов для алюминиевой промышленности и графитированных электродов для электросталеплавнения. Широкое применение находит нефтяной кокс при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов, кремния, абразивных (карбидных) материалов, в

химической и электротехнической промышленности, космонавтике, в ядерной энергетике и др.

Кроме кокса на УЗК получают газы, бензиновую фракцию и коксовые (газойлевые) дистилляты. Газы коксования используют в качестве технологического топлива или направляют на ГФУ для извлечения пропан - бутановой фракции - ценного сырья для нефтехимического синтеза. Получающиеся в процессе коксования бензиновые фракции (5 - 16 % масс.) характеризуются невысоким октановым числом (60 по ММ) и низкой химической стабильностью ( $> 100$  г  $I_2/100$  г), повышенным содержанием серы (до 0,5 % масс.) и требует дополнительного гидрогенизационного и каталитического облагораживания. Коксовые дистилляты могут быть использованы без или после гидрооблагораживания как компоненты дизельного, газотурбинного и судового топлив или в качестве сырья каталитического или гидрокрекинга, для производства малозольного электродного кокса, термогазойля и т. д.

Сырьём установок коксования являются остатки перегонки нефти - мазуты, гудроны; производства масел - асфальты, экстракты; каталитических процессов - крекинг - остатки, тяжёлая смола пиролиза, тяжёлый газойль каталитического крекинга и др. За рубежом, кроме того, используются каменноугольные пеки, сланцевая смола, тяжёлые нефти и др.

Основными показателями качества сырья являются плотность, коксуемость по Конрадсону, содержание серы и металлов и групповой химический состав. Коксуемость сырья определяет, прежде всего, выход кокса, который практически линейно изменяется в зависимости от этого показателя. При замедленном коксовании остаточного сырья выход кокса составляет 1,5 - 1,6 от коксуемости сырья.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляются различные требования. Основными показателями качества коксов являются: содержание серы, золы, летучих, гранулометрический состав, пористость, истинная плотность, механическая прочность, микроструктура.

По содержанию серы коксы делятся на малосернистые (до 1 %), сернистые (до 1,5 %), сернистые (до 4 %) и высокосернистые (выше 4,0 %); по гранулометрическому составу - на кусковой (фракция с размером кусков свыше 25 мм), «орешек» (фракция 8 - 25 мм) и мелочь (менее 8 мм); по содержанию золы - на малозольные (до 0,5 %), средnezольные (0,5 - 0,8 %) и высокzольные (более 0,8 %).

Содержание серы в коксе зависит почти линейно от содержания её в сырьё коксования. Малосернистые коксы получают из остатков малосернистых нефтей или

подвергнутых гидрооблагораживанию. Как правило, содержание серы в коксе всегда больше её содержания в сырье коксования.

Содержание золы в коксе в значительной мере зависит от глубины обессоливания нефти перед её переработкой.

Первые промышленные установки замедленного коксования были построены за рубежом в середине 30-х гг. и предназначались в основном для получения дистиллятных продуктов. Кокс являлся побочным продуктом и использовался в качестве топлива. Однако в связи с развитием электрометаллургии и совершенствованием технологии коксования кокс стал ценным целевым продуктом нефтепереработки. В нашей стране УЗК эксплуатируются с 1955 г. (УЗК на Ново-Уфимском НПЗ) мощностью 300, 600 и 1500 тыс. т/г по сырью. Средний выход кокса на отечественных УЗК ныне составляет около 20 % масс. на сырьё (в США  $w = 30,7$  % масс.), в то время как на некоторых передовых НПЗ, например на УЗК НУНПЗ, выход кокса значительно выше (30,9 % масс.). Низкий показатель по выходу кокса на многих УЗК обуславливается низкой коксуемостью перерабатываемого сырья, поскольку на коксование направляется преимущественно гудрон с низкой температурой начала кипения ( $< 500$  °С), что связано с неудовлетворительной работой вакуумных колонн АВТ, а также, что часто из-за нехватки сырья в переработку вовлекается значительное количество мазута.

Название «замедленное» коксование связано с особыми условиями работы реакционных змеевиков трубчатых печей и реакторов (камер) коксования. Сырьё необходимо предварительно нагреть в печи до высокой температуры (470 – 510 °С), а затем подать в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счёт тепла, приходящего с сырьём.

Поскольку сырьё представляет собой тяжёлый остаток, богатый смолами и асфальтами (то есть коксогенными компонентами), имеется большая опасность, что при такой высокой температуре оно закоксуется в змеевиках самой печи. Поэтому для обеспечения нормальной работы реакционной печи процесс коксования должен быть «задержан» до тех пор, пока сырьё, нагретый до требуемой температуры, не поступит в коксовые камеры. Это достигается благодаря обеспечению небольшой длительности нагрева сырья в печи (за счёт высокой удельной теплонапряжённости радиантных труб), высокой скорости движения по трубам печи, специальной её конструкции, подачи турбулизатора и т.д. Опасность закоксовывания реакционной аппаратуры, кроме того, зависит от качества исходного сырья, прежде всего от его агрегативной устойчивости. Так, тяжёлое сырьё, богатое асфальтенами, но с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, характеризуется низкой агрегативной устойчивостью, и



оно быстро расслаивается в змеевиках печи, что является причиной коксоотложения и прогара труб. Для повышения агрегативной устойчивости на современных УЗК к сырью добавляют такие ароматизированные концентраты, как экстракты масляного производства, тяжёлые газойли каталитического крекинга, тяжёлая смола пиролиза и др.

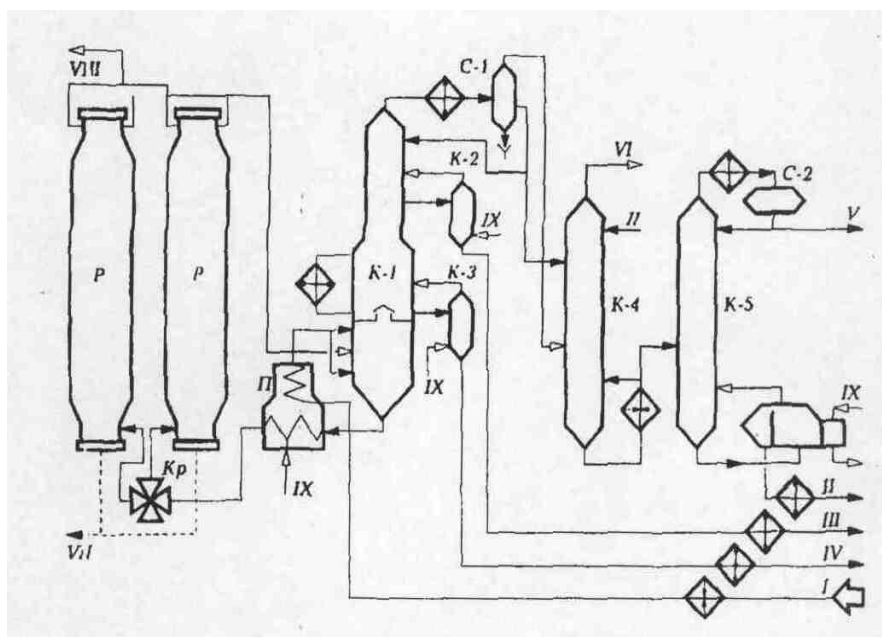
Процесс замедленного коксования является непрерывным по подаче сырья коксования и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим по выгрузке кокса из камер. Установки замедленного коксования включают в себя следующие 2 отделения: нагревательно - реакционно - фракционирующее, где осуществляется собственно технологический процесс коксования сырья и фракционирование его продуктов; отделение по механической обработке кокса, где осуществляется его выгрузка, сортировка и транспортировка.

В зависимости от производительности УЗК различаются количеством и размерами коксовых камер, количеством и мощностью нагревательных печей. На установках первого поколения приняты печи шатрового типа и 2 или 3 камеры коксования с диаметром 4,6 м и высотой 27 м, работающие поочерёдно по одноблочному варианту. УЗК последующих поколений преимущественно являются двухблочными четырёхкамерными, работающими попарно. На современных модернизированных УЗК используются печи объёмно - настольного и вертикально - факельного пламени и коксовые камеры большого диаметра ( 5,5 - 7,0 м; высота - 27 - 30 м ). В них предусмотрены высокая степень механизации трудоёмких работ и автоматизация процесса.

По технологическому оформлению УЗК всех типов различают между собой незначительно и преимущественно работают по следующей типовой схеме: первичное сырьё —> нагрев в конвекционной секции печи —> нагрев в нижней секции ректификационной колонне теплом продуктов коксования —> нагрев вторичного сырья в радиантной секции печи —> коксовые камеры —> фракционирование.

#### Технологическая схема

Сырьё - гудрон или крекинг - остаток (или их смесь) нагревается в теплообменниках и конвекционных змеевиках печи и поступает на верхнюю каскадную тарелку колонны К1. Часть сырья подаётся на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэффициента рецикла, под нижнюю каскадную тарелку этой колонны подаются газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В результате контакта сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования сырьё нагревается (до температуры 390 — 405 °С), при этом низкокипящие его фракции испаряются и смешиваются с сырьём, образуя так называемое вторичное сырьё.



I - сырьё; II—стабильный бензин; III —лёгкий газойль; IV - тяжёлый газойль; V - головка стабилизации; VI - сухой газ; VII -кокс; VIII - пары отпарки камер; IX - водяной пар.

Рисунок 9 - Принципиальная технологическая схема двухблочной установки замедленного коксования

Вторичное сырьё с низа колонны K1 забирается печным насосом и направляется в реакционные змеевики печей (их две, работают параллельно), расположенные в радиантной их части. В печах вторичное сырьё нагревается до 490 - 500 °С и поступает через четырёхходовые краны двумя параллельными потоками в две работающие камеры; две другие в это время находятся в цикле подготовки. Входя в них камер, горячее сырьё постепенно заполняет их; так как объём камер большой, время пребывания сырья в них также значительно и там происходит крекинг сырья. Пары продуктов коксования непрерывно уходят из камер в колонну K1, а утяжелённый остаток задерживается в камере. Жидкий остаток постепенно превращается в кокс.

Фракционирующая часть УЗК включает основную ректификационную колонну K1, отпарные колонны K2 и K3, фракционирующий абсорбер K4 для дезанизации газов коксования и колонну стабилизации бензинов.

Колонна K1 разделена полу-глухой тарелкой на две части: нижнюю, которая является как бы конденсатором смешения, а не отгонной секцией колонны; и верхнюю, выполняющую функцию концентрационной секцией ректификационной колонны. В верхней части K1 осуществляется разделение продуктов коксования на газ, бензин, лёгкий и тяжёлый газойли. В колонне K1 температурный режим регулируется верхним острым и

промежуточным циркуляционным орошением. Лёгкий и тяжёлый газойли выводятся через отпарные колонны соответственно К2 и К3.

Газы и нестабильный бензин из сепаратора С1 поступают в фракционирующий абсорбер К4. В верхнюю часть К4 подаётся охлаждённый стабильный бензин, в нижнюю часть подводится тепло посредством кипятильника с паровым пространством. С верха К4 выводится сухой газ, а снизу - насыщенный нестабильный бензин, который подвергается стабилизации в колонне К5, где от него отгоняется головка, состоящая из пропан - бутановой фракции. Стабильный бензин охлаждается, очищается от сернистых соединений щелочной промывкой и выводится с установки.

Коксовые камеры работают по циклическому графику. В них последовательно чередуются циклы: коксование, охлаждение кокса, выгрузка его и разогрев камер. Когда камера заполняется примерно на 70 - 80 % по высоте, поток сырья с помощью переключающих кранов переводят в другую камеру. Заполненную коксом камеру продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты поступают вначале в колонну К1. После того, как температура кокса понизится до 400 - 500 °С, поток паров отключают от колонны и направляют в скруббер (на рисунке не показан). Водяным паром кокс охлаждают до 200 °С, после чего в камеру подают воду.

После охлаждения кокс из камер выгружают. Для этой операции применяют гидравлический метод. Пласты кокса разрушаются струёй воды под давлением 10 - 15 МПа. На каждой камерой установлены буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборудования.

На вышке закрепляются гидродолото, с помощью которого в слое кокса пробуривается центральное отверстие. Затем гидродолото заменяют гидрорезаком. Гидрорезак снабжён соплами, из которых подаются сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры. Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс. Далее кокс поступает в отделение внутриустановочной обработки и транспортировки, где осуществляется дробление, сортировка на три фракции и транспортировка в склады.

Коксовую камеру, из которой выгружен кокс, спрессовывают и прогревают сначала острым водяным паром, затем горячими парами продуктов коксования из работающей камеры до температуры 360 - 370 °С и после этого переключают в рабочий цикл коксования.

Подготовительные операции УЗК занимают 24 - 34 ч. В отличие от непрерывных нефтехимических процессов, в реакционных камерах УЗК химические превращения осуществляются в нестационарном режиме с периодическими колебаниями параметров процесса, прежде всего температуры и времени. Продолжительность термолиза в жидкой

фазе изменяется от максимального значения с начала заполнения камеры до минимального, к моменту переключения на подготовительный цикл. На характер изменения температурного режима по высоте и сечению камеры оказывает влияние эндотермичность суммарного процесса термоллиза, а также величина потерь тепла в окружающую среду. Это обстоятельство обуславливает непостоянство качества продуктов коксования по времени, в том числе кокса по высоте камеры. Так, верхний слой кокса характеризуется высокой пористостью, низкой механической прочностью и высоким содержанием летучих веществ (то есть кокс неодинаков). Установлено, что наиболее прочный кокс с низким содержанием летучих находится в середине по высоте и сечению камеры.

В модернизированных крупнотоннажных УЗК (типа 21 - 10/1500) для создания условий, гарантирующих получение электродного кокса стабильного по качеству, предусмотрен подвод дополнительного тепла в коксовые камеры в виде паров тяжёлого газойля коксования. Для этой цели часть тяжёлого газойля, отбираемого с аккумулятора poste K1, после нагрева в специальных змеевиках - печи до температуры 520 °С подают в камеры вместе со вторичным сырьём. Подача перегретого тяжёлого газойля в камеры продолжается и после прекращения подачи сырья в течение 6 ч.

Технологический режим установки

Температура входа сырья в камеры, °С 490 - 510

Температура выхода паров из камеры, °С 440 - 460

Давление в коксовой камере, МПа 0,18 - 0,4

Коэффициент рециркуляции 1,2 - 1,6

Таблица 13 - Выход продуктов при замедленном коксовании различных видов сырья

Наименование сырья	Выход на сырьё, % масс.			
	газ и потери	бензин	кокосый дистилят	кокс
Мазут	9,5	7,5	68	15
Полугудрон	10	12	56	22
Гудрон	11	16	49	24
Крекинг – остаток	13,2	6,8	49	31
Крекинг – остаток утяжелённый	11	7	47	36

С целью интенсификации электросталеплавильных процессов в последние годы широко применяются высококачественные графитированные электроды, работающие про высоких удельных токовых нагрузках (30 - 35 Ом/см<sup>2</sup>). Зарубежный и отечественный опыт показал, что получить такие электроды возможно лишь на основе специального малозольного и малосернистого, так называемого, игольчатого кокса. Только игольчатый

кокс может обеспечить такие необходимые свойства специальных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и высокая электропроводимость.

Игольчатый кокс по своим свойствам существенно отличается от рядового электродного: ярко выраженной анизотропией волокон, низким содержанием гетеропримесей, высокой удельной плотностью и хорошей графитируемостью.

Наиболее традиционное сырьё для производства игольчатого кокса — это малосернистые ароматизированные дистиллятные остатки термического крекинга, газойлей каталитического крекинга, экстрактов масляного производства, тяжёлой смолы пиролиза углеводородов, а также каменноугольной смолы.

Аппаратурное оформление установки коксования для получения игольчатого кокса такое же, как на обычных УЗК. Температурный режим коксования при производстве игольчатого кокса примерно такой же, как при получении рядового кокса, только несколько выше кратность рециркулята и давление в реакторах. Прокалка игольчатого кокса, по сравнению с рядовым, проводится при более высоких температурах (1400 - 1500 °С).

Производство игольчатого кокса требует обязательного наличия на НПЗ установки термического крекинга дистиллятного сырья и УЗК. Имеющиеся на заводе ароматизированные остатки пропускают через термический крекинг под повышенным давлением (6 - 8 МПа) с целью дальнейшей ароматизации и повышения коксуемости остатка. Далее дистиллятный крекинг - остаток (ДКО) направляется на УЗК. Из сернистых гудронов ДКО для производства игольчатого кокса можно получить путём термического крекирования гудрона, вакуумной перегонкой крекинг - остатка и с последующей гидроочисткой тяжелого крекингового вакуумного газойля. Для этой цели можно использовать также процесс деасфальтизации остатков, в частности процесс «Добен»: полученный деасфальтизат далее подвергается гидроочистке и термическому крекингу дистиллятного сырья.

#### Контрольные вопросы

1. Каковы целевое назначение, разновидности установок замедленного коксования (УЗК) и области применения нефтяных коксов?
2. Принципиальная технологическая схема УЗК, её режимные параметры и материальный баланс.
3. Указать особенности технологии производства игольчатого кокса.

#### **Тема 4.1.6 Производство технического углерода (сажи)**

Технический углерод – сажа – является особой дисперсной формой углерода, получаемой высокотемпературным термоллизом углеводородного сырья (1200 - 2000 °С).

Основными элементами сажи являются углерод 90 - 99 %, водород 0,3 - 0,5 % и кислород 0,1 - 7 %. В саже может содержаться также до 1,5 % серы и до 0,5 % золы.

Основным наиболее крупнотоннажным потребителем сажи является шинная и резино-техническая промышленность (более 90 % от всего производства сажи). Сажа находит применения также в производстве пластмасс, электротехнической, лакокрасочной, полиграфической и ряде других отраслей промышленности.

Сырьём для производства саж в основном являются в основном жидкие нефтепродукты, а также природные и попутные газы. В качестве сырья используется нефтяной термогазойль, антраценовое масло, хризеновая фракция и пековый дистиллят – продукты коксохимии.

Некоторые марки саж получают из газового сырья.

Жидкое сажевое сырьё представляет собой углеводородные фракции, выкипающие при 200 °С и содержащие значительное количество ароматических углеводородов (60 – 90 % масс.).

Наиболее важным показателем качества саж является дисперсность, используемая при их маркировке.

Дисперсными принято называть материалы, состоящие из весьма малых частиц коллоидных (10 - 1000 Å) или близких к ним размеров.

Размеры сажевых частиц лежат в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч Å, то есть в пределах размеров коллоидных частиц, поэтому сажу иногда называют «коллоидным углеродом».

Из частиц сажи формируются агломераты – рыхлые цепные образования разветвлённой структуры (подобные снегу). Линейные размеры агломератов сажи могут достигать несколько микрон (0,2 - 0,8 мкм). По строению агломератов и плотности упаковки в них частиц судят о структурности сажи. В производственных условиях её оценивают по маслоёмкости – масляному числу (чем оно больше, тем выше структурность, размеры и рыхлость агломератов сажи).

Маркировка саж основана на способе их производства, виде используемого сырья и величине удельной поверхности.

Первая буква марки саж указывает на способ производства: П - печная; Т - термическая; Д - диффузионная.

Следующая буква означает сырьё: М - жидкое (масло); Г - газовое.

Цифры указывают величину удельной поверхности (ПМ – 1000 (м<sup>2</sup>/г)).

По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин сажи делятся на активные (S > 65 м<sup>2</sup>/г), полуактивные (S = 30 - 50 м<sup>2</sup>/г) и малоактивные (S < 25 м<sup>2</sup>/г).

Наиболее массовые марки саж, применяемые при изготовлении шин и резинотехнических изделий – получаемые из термогазойлей (печные сажи) марок: ПМ – 30, ПМ – 50, ПМ – 75 и ПМ – 100.

Кроме дисперсности и структурности о качестве саж судят по таким показателям как: адсорбционная способность, содержание летучих, серы, зольность и др.

Для некоторых марок оценивают показатели тепло - физических свойств, содержание частиц кокса и др.

Образование сажи происходит при температурах более 1200 °С. Выход сажи возрастает с увеличением температуры термолиза и парциального давления углерода.

Различные в разной степени склонны к образованию сажи. Наиболее высокий выход с высокой дисперсностью обеспечивают высокоароматизированные дистиллятные виды сырья с высокой плотностью.

Единой теории и общепринятых представлений о механизме сажеобразования до настоящего времени нет. Большинство исследователей считают, что этот процесс имеет радикальную природу. Первичным актом сажеобразования считается образование радикала – зародыша. При его взаимодействии с молекулами исходного сырья могут образовываться новые радикалы, но в отличие от обычного цепного радикального процесса молекулярная масса радикала - зародыша сажевой частицы растёт. По мере роста активность укрупнённых радикалов уменьшается и в некоторый момент радикал – зародыш теряет свойства радикала, приобретает свойства физической поверхности и превращается в минимально возможную сажевую дисперсную частицу.

Для неароматических углеводородов образованию сажи всегда препятствует образование ацетилена.

В процессе сажеобразования лимитирующей стадией является образование радикалов – зародышей, энергия активации которых высока: для аренов она составляет 460 – 500 кДж/моль, для ацетилена 710 – 750 кДж/моль.

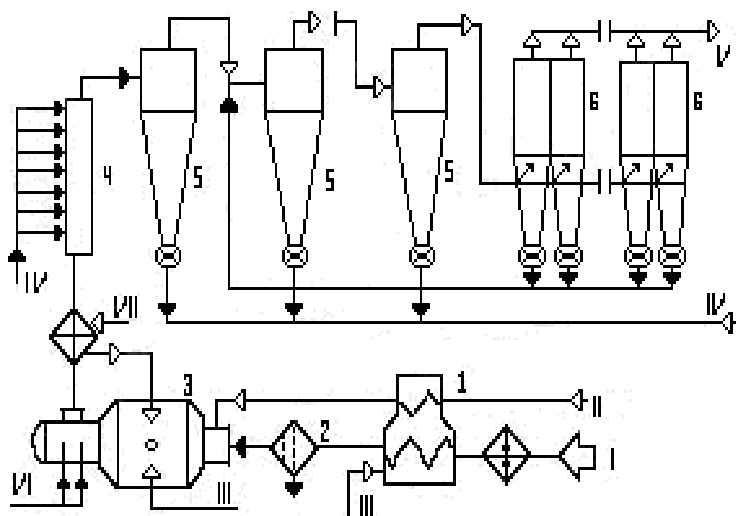
Основной аппарат процесса получения печной активной сажи – циклонный реактор, в котором осуществляются три процесса:

- сгорание топлива (или части сырья) и создание требуемой температуры;
- разложение сырья с образованием сажи;
- охлаждение сажевой смеси с предотвращением побочных процессов.

Технологическая схема производства активной печной сажи

Осушенное и подогретое в теплообменниках до 100 - 120 °С сырьё проходит через змеевик беспламенного подогревателя 1, где подогревается до 270 - 320 °С и затем через фильтры тонкой очистки сырья 2 для удаления кокса, образовавшегося при нагревании

сырья в печи. Подогретое и очищенное сырьё направляется к сырьевым форсункам циклонного реактора 3. На технологическом потоке установлено восемь реакторов мощностью 500 кг/ч по сырью, из которых 5 – 7 работают, остальные находятся в резерве. В реактор подаётся сырьё под давлением 0,8 МПа, сжатый воздух высокого давления (ВВД) для распыления сырья под давлением (0,5 - 0,7 МПа), который подогревается в подогревателе 1. Для поддержания в реакторе рабочей температуры в него подаётся топливо и воздух низкого давления (ВНД), нагретый до 300 - 400 °С в воздухоподогревателе. Процесс в реакторе протекает при температуре 1250 - 1550 °С в зависимости от марки сажи и длится сотые доли секунды. Для прекращения реакции в определённую точку реактора впрыскивается химочищенная вода. Охлаждённая до 650 - 700 °С сажевая смесь поступает из реактора в воздухоподогреватель, затем в холодильник – ороситель 4. Охлаждённая водой до 280 °С сажевая смесь направляется в систему улавливания сажи, состоящую из последовательно установленных (четырёх) циклонов 5 и восьмисекционного рукавного фильтра 6. Сажа, уловленная в циклонах, направляется на гранулирование. Газы из фильтров подаются на установку дожига. Выход сажи в зависимости от качества используемого сырья 42 – 60 % масс. на сырьё.



1- печь беспламенного горения; 2 – фильтр тонкой очистки; 3 – циклонный реактор; 4 – холодильник – ороситель; 5 – циклоны; 6 – рукавные фильтры улавливания сажи; I - сырьё; II - воздух высокого давления; III - топливо; IV - сажа; V - отходящие газы; VI – хим. очищенная вода; VII - воздух низкого давления.

Рисунок 10 - Принципиальная технологическая схема производства активной печной сажи

#### Контрольные вопросы

1. Применение сажи.
2. Сырьё, влияние состава сырья на качество технического углерода (сажи).



3. Характеристика сажи.
4. Теоретические основы получения сажи.
5. Аппаратурное оформление производства технического углерода.
5. Технологическая схема производства сажи.

#### Глава 4. 2 Термические процессы. Термоокислительные процессы

1. Производство нефтяных битумов.
2. Производство водорода парокислородной газификацией твёрдых нефтяных остатков.

### **Глава 4.2. Термические процессы. Термоокислительные процессы.**

#### **Тема 4.2.1 Производство нефтяных битумов**

Битумы являются с давних пор одним из наиболее известных инженерно – строительных материалов. Его адгезионные и гидрофобные свойства использовались уже на заре цивилизации. В настоящее время области использования битумов чрезвычайно широки: дорожное строительство, изготовление кровельных материалов, строительство зданий и сооружений, для изоляции трубопроводов, применение в лакокрасочной и кабельной промышленности, для заливочных аккумуляторных мастик и др.

Битумы принято классифицировать по назначению на дорожные, кровельные, изоляционные, строительные и специальные.

В наибольшем объёме (около двух третьих от общего выпуска) выпускаются дорожные битумы, которые подразделяются на вязкие, предназначенные для выполнения основных дорожно – строительных работ, и жидкие трёх классов (быстрогустеющие – БГ, густеющие со средней скоростью – СГ и умеренногустеющие – МГ), предназначенные для удешевления дорожного строительства. Жидкие битумы готовят путём разжижения вязких битумов жидким нефтепродуктами (керосины, соляры и др.) с добавлением ПАВ. Далее по количеству потребления идут кровельные битумы, которые подразделяются на пропиточные и покрывные. Значительную долю от общего выпуска составляют битумы, применяемые преимущественно в качестве гидроизоляционного материала. Изоляционные битумы используются в основном для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии.

Элементарный состав битумов:

углерод – 80 – 85 %;

водород – 8 – 11 %;

кислород 0,2 – 4 %;

сера – 0,5 – 7 %;

азот – 0,2 – 0,5 %, а также металлы (никель, ванадий, железо, натрий).

Они представляют сложную коллоидную систему, состоящую из асфальтенов, высокомолекулярных смол и масел: асфальтены придают твёрдость и высокую температуру размягчения; смолы повышают цементирующие свойства и эластичность; масла являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы и набухают асфальтены.

Твёрдые битумы характеризуются показателями: твёрдостью – глубиной проникновения стандартной иглы (пенетрацией), температурой размягчения, растяжимостью в нить (дуктильностью), температурой хрупкости, адгезией, а также потерей массы при нагревании и изменением пенетрации после него, температурой вспышки и реологическими свойствами.

Свойства жидких битумов определяются вязкостью, фракционным составом, качеством остатка после отгона фракции до 360 °С (глубиной проникновения иглы, растяжимостью).

Пенетрация характеризует глубину проникновения в битумы стандартной иглы при определённых условиях (при 25 °С, нагрузке 1000 Н, прилагаемой в течение 5с). Она составляет (40 – 60)х0,1 мм.

Температура размягчения определяется по методу «кольцо в шаре» (К и Ш), колеблется от 25 до 150 °С.

Растяжимость (дуктильность) битума характеризуется расстоянием, на которое его образец можно вытянуть при определённых условиях в нить до разрыва.

Температура хрупкости – это температура, при которой плёнка битума, нанесённая на стальную пластинку, даёт трещину при изгибе этой пластинки (от – 2 до – 30 °С). Чем ниже эта температура, тем выше качество битума, Окисленные битумы имеют меньшую температуру хрупкости, чем остаточные битумы той же пенетрации.

Вязкость битумов наиболее полно характеризует их консистенцию при различных температурах применения. При максимальной температуре применения вязкость должна быть как можно выше.

Адгезию (прилипание) оценивают по степени покрытия битумом поверхности частиц щебня или гравия после обработки образца в кипящей воде.

Адгезионная способность битума зависит от его химического состава: а присутствии парафина она снижается, поэтому его содержание ограничивается (не более 5 %). С повышением молекулярной массы асфальтенов, входящих в состав битумов, адгезионные его свойства улучшаются.

Для производства нефтяных битумов используют три основных способа:

1) концентрирование ТНО (тяжёлые нефтяные остатки) путём их перегонки под вакуумом (остаточные битумы);

2) окисление кислородом воздуха различных ТНО (окисленные битумы);

3) компаундирование остаточных и различных ТНО (компаундированные битумы).

Битумы вырабатываются в основном из тяжёлых нефтяных остатков: гудронов, мазутов тяжёлых нефтей, асфальтов деасфальтизации, крекинг – остатков и др. Оптимальным сырьём для производства битумов являются остатки из асфальто-смолистых нефтей нафтенового или нафтино-ароматического основания. Чем выше в нефти отношение асфальтенов к смолам и ниже содержание твёрдых парафинов, тем лучше качество получаемых из них битумов и проще технология их производства. Нефти, из остатков которых вырабатывают битумы должны быть хорошо обессолены. Наличие сернистых и других гетеросоединений в сырье не ухудшает товарных свойств битумов.

При окислении ТНО часть масел превращается в асфальтены. В результате количество смол практически остаётся неизменным, а соотношение А/С и (А+С)/М приближается к оптимальным.

Наибольшее распространение получило производство окисленных битумов.

Основными факторами процесса окисления (окислительной дегидроконденсации) являются температура, расход воздуха, давление.

Чем выше температура окисления, тем быстрее протекает процесс. Но при слишком высокой температуре ускоряются реакции образования карбенов и карбоидов, что недопустимо.

Чем больше вводится в зону реакции воздуха, тем меньше времени требуется для окисления (то есть кислород является инициатором процесса). При слишком большой подаче воздуха температура в реакционной зоне может подняться выше допустимой. Так как реакция окисления экзотермическая, то изменением расхода воздуха можно регулировать температуру процесса.

С повышением давления в зоне реакции процесс окисления интенсифицируется и качество окисленных битумов улучшается благодаря конденсации части масляных паров. В частности, повышается пернетрация битума при одинаковой температуре его размягчения. Обычно давление колеблется от 0,3 до 0,8 МПа.

Основным аппаратом установок непрерывного действия для производства битума является либо трубчатый реактор, либо окислительная колонна.

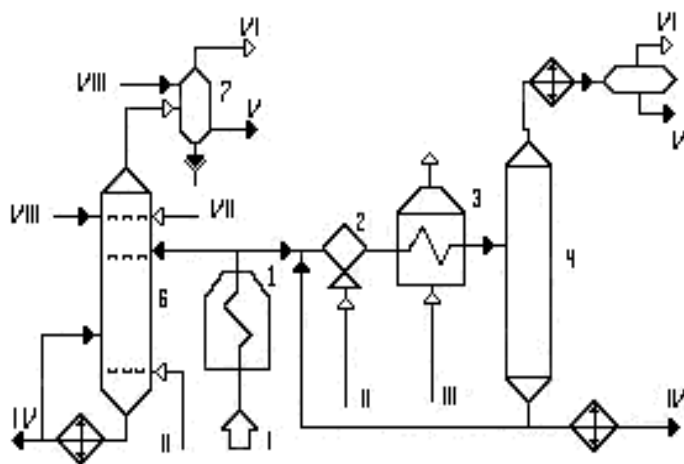
Окислительные колонны предпочтительны для производства дорожных битумов, трубчатые реакторы – в производстве строительных битумов. Отдельные установки в своём составе имеют оба аппарата.

### Технологическая схема

Если сырьё поступает из резервуаров, то для его нагрева на установке имеются теплообменники и трубчатая печь 1. Если же оно поступает в горячем виде непосредственно с АВТ, тогда сырьё вводят в реактор минуя теплообменники и печь. В реактор колонного типа 6 вводят непрерывно сырьё (с температурой 14 – 200 °С), сжатый воздух и битум – рециркулят. На верх колонны для регулирования температурного режима и для понижения концентрации кислорода подают водяной пар и воду. Окисление сырья в колонне осуществляется в барбатажном режиме при температуре 240 – 270 °С.

Поток сырья, направляемый в реакторы змеевикового типа, сначала поступает с температурой 260 – 270 °С в смеситель 2, где смешивается со сжатым воздухом и битумом – рециркулятом, затем в змеевиковый реактор 3. Процесс окисления сырья кислородом воздуха начинается в смесителе 2 в пенном режиме и продолжается в змеевике реактора 3. Для съёма тепла экзотермической реакции окисления в межтрубное пространство реактора 3 вентилятором подаётся воздух. Смесь продуктов окисления из реактора 3 поступает в испаритель 4, в котором газы отделяются от жидкости. Отработанный воздух, газообразные продукты окисления, пары нефтепродуктов и воды направляются через конденсаторы - холодильники (воздушного охлаждения) в сепаратор 5. С верха сепаратора несконденсировавшиеся газы и пары направляются в печи дожига. Конденсат, так называемый «чёрный соляр», используется как котельное топливо. Целевой продукт установки – битум – после охлаждения направляется в приёмники - битумораздаточники. Выход дорожных окисленных битумов на сырьё составляет около 98 % масс., а строительных – 94 – 96 % масс.

Комбинированное применение на одной битумной установке реакторов 2-х типов позволяет одновременно получать различные марки битумов, более полно использовать тепло реакции и отходящих потоков.



1- печь; 2 – смеситель; 3- змеевиковый реактор; 4 – испаритель; 5 – сепаратор; 6 – окислительная колонна; 7 – сепаратор смешения; I - сырье; II - сжатый компрессором воздух; III - воздух на охлаждение змеевикового реактора; IV - битум; V - черный соляр; VI - газы в печь; VII - водяной пар; VIII - вода.

Рисунок 11 - Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа

Контрольные вопросы

1. Классификация битумов.
2. Области применения битумов.
3. Характеристика битумов.
4. Что характеризует пенетрация?
5. Что характеризует температура размягчения?
6. Что характеризует дуктильность?
7. Что характеризует температура хрупкости?
8. Что характеризует вязкость жидких битумов?
9. Как оценивают адгезию?
10. Способы получения нефтяных битумов.
11. Особенности комбинированной установки производства окисленного битума.
12. Аппаратурное оформление установок производства битумов.
13. Технологическая схема получения окисленного битума.

#### **Тема 4.2.2 Производство водорода парокислородной газификацией твёрдых нефтяных остатков**

На любом НПЗ при углубленной переработке нефти образуются в больших количествах (около 15 - 20 % от нефти) твёрдые при комнатной температуре остатки, такие как асфальты деасфальтизации и гудроны глубокой переработки нефти, которые не находят достаточного применения. Получение их в качестве сырья для получения продуктов, таких как битумы, пек, связующие углеводородистые материалы, осуществляется в значительно меньших объёмах, чем количество образующихся твёрдых нефтяных остатков.

Дальнейшая безостаточная переработка нефти может быть осуществлена лишь химической переработкой твёрдых нефтяных остатков с получением синтетических жидких топлив, энергетических или технологических газов, водорода и т.д. Для этих целей применимы давно используемые и отработанные технологические процессы переработки твёрдых горючих ископаемых (углей, сланцев, антрацитов). Из многообразия используемых в углепереработке способов (полукоксование, средне- и

высокотемпературное коксование, газификация, гидрогенизация и др.), применительно к нефтепереработке более предпочтительны и эффективны процессы газификации.

Именно посредством газификации твёрдых нефтяных остатков решаются в последние годы проблемы глубокой переработки нефти с получением высококачественных малосернистых моторных и котельных топлив на ряде НПЗ зарубежных стран (США, Западной Европы и Японии). При этом процессы газификации используются преимущественно для производства водорода, потребность в котором резко возрастает по мере повышения глубины переработки нефти.

Газификацией называется высокотемпературный некаталитический процесс взаимодействия органической массы твёрдых или жидких горючих ископаемых с окислителями с получением горючих газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ).

В качестве окислителей – газифицирующих агентов – используют кислород, воздух, водяной пар, диоксид углерода и их смеси.

Состав генераторного газа и, следовательно, целевое назначение процессов газификации определяется видом применяемого дутья (т.е. составом газифицирующего агента).

По виду дутья различают:

1) процессы паровоздушной (или парокислородовоздушной) газификации, в которых получают азотсодержащий генераторный газ, применяемый как энергетическое топливо или технологический газ для синтеза аммиака (после конверсии оксида углерода и очистки от  $\text{CO}_2$ );

2) процессы парокислородной газификации, в которых получают смесь оксида углерода и водорода с небольшим количеством метана, используемых как химическое сырьё а производстве метанола, синтетических жидких топлив, спиртов и т. п., или получают только ВСГ (водородосодержащий газ) после полной конверсии оксида углерода и очистки от  $\text{CO}_2$ .

Впервые промышленная реализация газификации твёрдых топлив была осуществлена в 1835 г. В Великобритании с целью получения вначале так называемого «светильного газа», затем энергетического топлива для тепловых и электростанций, а также технологических газов для производства водорода, аммиака, метанола, альдегидов и спиртов посредством оксисинтеза и синтеза жидких углеводородов по Фишеру и Тропшу. К середине XX в. Газогенераторный процесс получил широкое развитие в большинстве промышленно развитых странах мира.

Промышленное производство синтетических жидких топлив было освоено в 30-х годах в Германии, которая обладала значительными запасами дешёвых бурых углей. В

1943 – 1944 г.г. работало 14 промышленных установок, на которых осуществлялась каталитическая гидрогенизация твёрдых горючих ископаемых под давлением. Суммарная производительность этих установок достигала 4 млн. т/год. Кроме того, работали установки по производству углеводородов из CO и H<sub>2</sub> получаемых при газификации угля, суммарной производительностью около 600 тыс. т/год.

В послевоенный период (1946 – 1952 г.г.) установки по производству жидких и газообразных топлив из твёрдых горючих ископаемых были построены в ряде стран мира.

В бывшем СССР в 50-е г.г. работало свыше 350 газогенераторных станций, на которых было установлено около 2500 газогенераторов. Эти станции вырабатывали ежегодно 35 млрд. м<sup>3</sup> энергетических и технологических газов. В последующие годы «нефтяного бума» в мире производство продуктов газификации твёрдых горючих ископаемых из-за утраты конкурентоспособности повсеместно (за исключением ЮАР) было прекращено. Однако в последние годы в связи с сокращением ресурсов нефтяного сырья и газового сырья синтетических топлив начинают вновь рассматриваться как одна из существенных составляющих топливно-энергетического баланса.

В 90-х годах технология газификации твёрдых горючих ископаемых «проникла» в нефтепереработку. Так, в настоящее время в мире эксплуатируется несколько десятков установок по парокислородной газификации твёрдых нефтяных остатков под названием «Покс», целевым назначением которых является производство водорода для гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефти.

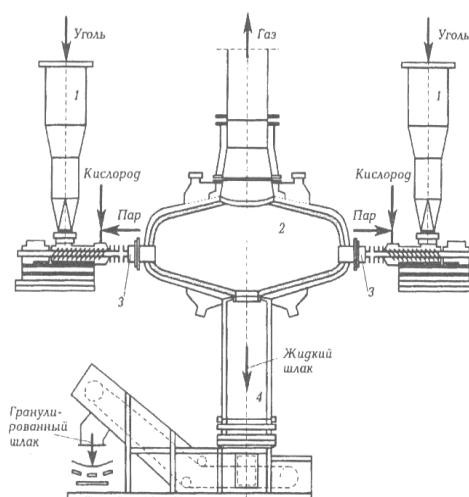
При воздействии углерода топлива (твёрдого нефтяного остатка) с газифицирующими агентами (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) при высокой температуре протекают следующие гетерофазные реакции:

- 1)  $C + O_2 = CO_2 + 394,4 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 2)  $2 C + O_2 = 2 CO + 218,8 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 3)  $C + H_2O = CO + H_2 - 132,6 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 4)  $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2 - 89,5 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 5)  $C + CO_2 = 2 CO - 175,8 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 6)  $C + 2 H_2 = CH_4 + 87,4 \text{ МДж/ кмоль углерода};$
- 7)  $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 42,4 \text{ МДж/ кмоль углерода}.$

Сочетание всех этих реакций и определяет состав образующего генераторного газа. Газифицирующий агент – кислород – подаётся в процесс в количестве, достаточном для поддержания требуемой температуры газификации (1300 – 1600 °С при жидком золоудалении и 900 – 1000 °С при твёрдом (сухом) золоудалении). Высокий выход

целевых компонентов генераторного газа ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) обеспечивается главным образом за счёт реакций (3, 4, 5, 7) с участием преимущественно водяного пара.

Было разработано и внедрено множество вариантов промышленных процессов газификации твёрдых топлив (шахтная, так называемая слоевая газификация). Одним из наиболее эффективных современных способов газификации твёрдых топлив является метод Коппера – Тотцека, заключающийся в проведении процесса в потоке пылевидного топлива.



1 – бункера дозаторы; 2 – камера газогенератора; 3- форсунки; 4 – узел отвода жидкого шлака и его грануляции.

Рисунок 12 - Газогенератор для пылевидного угля системы Копперс-Тотцек

Газогенератор этого типа представляет собой горизонтальную реакционную камеру (2), футерованную изнутри термостойким материалом, охлаждаемую снаружи водой с получением пара низкого давления. Форсунки (3) («горелочные головки») для подачи исходных веществ размещены в расположенных друг против друга реакционных камерах. Пылевидный уголь (с размером частиц  $\sim 0,1$  мм) потоком азота подаётся в расходный бункер (1), откуда шнеком направляется в форсунки (3), захватывается потоком кислорода и водяного пара и распыляется в камеру (2). Соотношение потоков: на  $1 \text{ м}^3 \text{ O}_2 \div 0,05 - 0,5$  кг пара. Зола отводится в жидком виде. Поэтому температура в камере (2) составляет  $1500 - 1600$  °С. В реакционной камере достигается высокая степень превращения органической части угля с образованием смеси газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с составом, близким к равновесному. При охлаждении генераторного газа не выделяются органические вещества, поэтому упрощается очистка газа и воды. Зола в жидком виде выводится из нижней части реакционной камеры, охлаждается и удаляется в виде гранулированного шлака.



Газ охлаждается в котле – утилизаторе, при этом образуется пар давлением до 10 МПа. Газ далее охлаждается, промывается циркулирующей водой для удаления частиц пыли и направляется на следующие стадии очистки и переработки.

Развитием метода Копперс – Тотцека являются генераторы пылевидного угля по методу Тексако. Принципиальная его особенность заключается в проведении газификации под давлением.

Измельчённый твёрдый нефтяной остаток (уголь) подают в камеру газогенератора не шнеком, а насосом высокого давления в виде водяной суспензии (соотношение вода : уголь = 0,8:1,5). Газификация осуществляется подачей насосом жидкого кислорода. Температура в газогенераторе 1100 – 1500 °С поддерживается в зависимости от температуры плавления золы, которая выводится из системы в расплавленном состоянии. Зола охлаждается водой и через шлюзы выводится из системы.

Формально подача в газогенератор воды снижает тепловой к.п.д. газогенератора. Однако благодаря этому способу отпадает необходимость применения водяного пара в процессе газификации, а пар из котла – утилизатора подаётся во внешнюю сеть. Для приготовления суспензии можно использовать загрязнённые сточные воды, так как в газогенераторе любая органическая примесь превращается с СО и Н<sub>2</sub>. Поэтому этот процесс может использоваться и для ликвидации сточных вод и выбросов, а также для переработки различных жидких и твёрдых отходов.

Газогенераторы системы Тексако приняты в качестве основного реакционного аппарата и широко распространённых в последние годы в процессах газификации твёрдых нефтяных остатков «Покс» с получением водорода для гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефти.

В процессе «Покс» последующая каталитическая переработка и очистка генераторного газа осуществляется способами, аналогичными используемыми на НПЗ процессам каталитической конверсии углеводородного сырья. Кроме того, в этом процессе для выделения водорода из генераторного газа применяется мембранная технология, что значительно снижает эксплуатационные затраты.

При необходимости значительного сокращения выпуска котельного топлива на НПЗ и решением проблемы дальнейшего углубления переработки нефти возникает «тупиковая» ситуация с утилизацией твёрдых остатков с неприемлемо высоким для каталитических процессов содержанием металлов. Для эффективной переработки таких отходов более целесообразны некаталитические процессы типа «Покс», в которых «избыток» углерода превращается в легко перерабатываемые технологические газы.

Можно отметить следующие наиболее важные достоинства процессов парокислородной газификации твёрдых нефтяных остатков «Покс»:

1) возможность безотходной и экологически эффективной переработки трудно утилизируемых высококонцентрированных нефтяных остатков;

2) возможность производства водорода для гидрогенизационных процессов в количестве, полностью обеспечивающим потребность НПЗ при глубокой переработке нефти;

3) возможность производства, кроме водорода, технологического газа, состоящего из CO и H<sub>2</sub>, для получения дешёвого метанола – сырья для синтеза высокооктанового компонента автобензинов – метилтретбутилового эфира;

4) единственный отход процесса «Покс» - гранулированный шлак с высоким содержанием ванадия и никеля – можно использовать как ценное металлургическое сырьё;

5) возможность одновременного использования процессов газификации в качестве природоохранительного объекта на НПЗ с утилизацией концентрированных сточных вод, жидких и твёрдых остатков нефтепереработки.

Контрольные вопросы

1. Что называется газификацией?
2. От чего зависит состав генераторного газа?
3. Классификация процессов газификации по виду дутья.
4. Назначение процессов газификации.
5. Теоретические основы процесса газификации твёрдых остатков.
6. Основной аппарат производства водорода парокислородной газификацией.
7. Принцип работы генератора.
8. Достоинства процессов парокислородной газификации.

### **Глава 4.3 Каталитические процессы вторичной переработки нефтяных фракций. Гетеролитические процессы**

1. Каталитический крекинг.
2. Алкилирование.
3. Производство метилтретбутилового эфира (МТБЭ).

#### **Тема 4.3.1 Каталитический крекинг**

Основное целевое назначение каталитического крекинга (КК) – производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов – сырья для последующего производства высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и МТБЭ, а также сырья для

нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклических аренов – как сырьё для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (игольчатого).

В качестве сырья в процессе каталитического крекинга традиционно используется вакуумный газойль (дистиллят) широкого фракционного состава 350 – 500 °С. В ряде случаев в сырьё каталитического крекинга вовлекаются газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др.

Процессы КК получили наиб. развитие в США, где удельный вес их в 2000г. составил 35,9 % от первичной переработки нефти, причем на некоторых НПЗ этот показатель составляет более 50 %. Доля этого процесса на НПЗ др. развитых капиталистических стран составляет 10 – 38 % масс.

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных зарубежных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей 540 - 620 °С. На специально спроектированных установках КК подвергают переработке остаточное сырьё: мазуты и даже гудроны или их смеси с дистиллятным сырьём без или после предварительного облагораживания гидроочисткой (ГО), деасфальтизацией (ДА) или деметаллизацией.

Всю совокупность показателей, характеризующих качество сырья, по степени влияния на процесс КК условно можно подразделить на следующие 3 группы:

1) показатели, влияющие на выход (т.е. на материальный баланс) и качество продуктов крекинга: фракционный и групповой химический состав и содержание гетероорганических соединений;

2) показатели, влияющие на обратимую дезактивацию катализатора, такие как плотность, коксуемость и содержание серно-кислотных смол;

3) показатели, влияющие на необратимую дезактивацию катализатора: содержание металлов, прежде всего ванадия и никеля.

По фракционному составу к сырью процесса предъявляются следующие требования:

- практически полное отсутствие бензино-лигроиновых фракций, поскольку в условиях крекинга они претерпевают незначительные превращения, к тому же нерационально загружают реакционный аппарат и отрицательно влияют на ОЧ (октановое число) бензина;

- ограниченное (до 10 %) содержание фракций, выкипающих до 350 °С;

- ограниченная  $t_{\text{КК}}$  (500 - 620 °С), что обуславливается концентрированием в высококипящих фракциях коксогенных компонентов сырья (смола и асфальтены) и гетероорганических соединений и металлов.

Групповой химический состав сырья более значительно влияет на выход и качество продуктов КК. В большинстве вакуумные газойли, направляемых на КК, в зависимости от типа исходной нефти, содержание в них групповых компонентов колеблется в довольно широких пределах: парафиновых 15 – 35 %, циклоалкановых 20 – 40 % и ароматических 15 – 60 %.

Наилучшим для КК по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырье с преобладанием парафиновых и циклоалкановых углеводородов. Полициклические арены и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина и много тяжёлых фракций и кокса. Сернистые и кислородные соединения однотипного по химическому составу сырья не оказывают существенного влияния на материальный баланс КК, но ухудшают качество продуктов. Однако следует отметить, что с увеличением содержания гетероорганических соединений в сырье, как правило, одновременно повышается содержание в нем полициклических углеводородов и смол.

К компонентам, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относят полициклические арены, смолы, асфальтены и азотистые соединения сырья. Об обратимой дезактивирующей способности сырья можно косвенно судить по плотности, а количественно - по коксуемости, определяемой по Конрадсону. Как правило, чем выше коксуемость сырья, тем больше выход кокса на катализаторе.

Обычно на установках КК преимущественно перерабатывают типовое сырье (вакуумный газойль 350 - 500 °С) с коксуемостью не более 0,3 - 0,5 % масс. Если регенератор имеет запас мощности по массе сжигаемого кокса, то может быть использовано сырье с коксуемостью до 2 - 3 % масс. На специальных установках, предназначенных для крекинга остаточного сырья и имеющих системы отвода тепла из регенератора, допускается коксуемость сырья до 5 % масс.

Обратимыми ядами для алюмосиликатных катализаторов являются азотистые основания: они прочно адсорбируются на катализаторных активных центрах и блокируют их. При одинаковых основных свойствах большее дезактивирующее воздействие на катализатор оказывают азотистые соединения большей молекулярной массы. После выжигания кокса активность отравленного азотистыми основаниями катализатора полностью восстанавливается. Цеолитсодержащие катализаторы, благодаря молекулярно-ситовым свойствам, отравляются азотом в значительно меньшей степени, чем аморфные алюмосиликатные.

Металлорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относят к необратимо дезактивирующим компонентам сырья крекинга. Блокируя активные центры катализатора, они отрицательно влияют не только на его активность, но и на селективность. Так, по мере увеличения содержания никеля и ванадия, являющихся дегидрирующими металлами, в продуктах крекинга интенсивно возрастает выход сухих газов, а выход бензина существенно снижается.

На установках КК, на которых не предусмотрены специальные приемы по улавливанию или пассивации отравляющего действия металлов, содержание их в сырье нормируется не более 2 г/т.

Для переработки сырья с коксумостью более 10 % масс. и содержанием металлов 10 - 30 г/т и более требуется обязательная его предварительная подготовка.

Катализаторы каталитического крекинга - сложные многокомпонентные системы, состоящие:

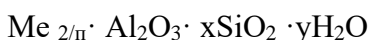
- 1) из матрицы (носителя);
- 2) активного компонента - цеолита;
- 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Матрица катализаторов выполняет функции как носителя - поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент - цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. В качестве материала матрицы преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами каталитического крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов.

Активным компонентом катализаторов КК является цеолит, который позволяет осуществлять вторичные каталитические, превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой общей формулы:

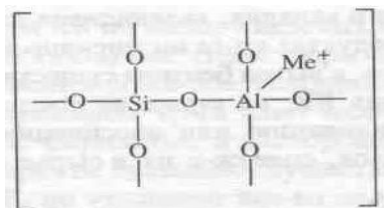


где  $n$  - валентность катиона металла  $Me$ ;

$x$  - мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем;

у - число молей воды.

Химическую формулу первичной структурной единицы цеолитов - тетраэдров кремния и алюминия - можно представить в виде:



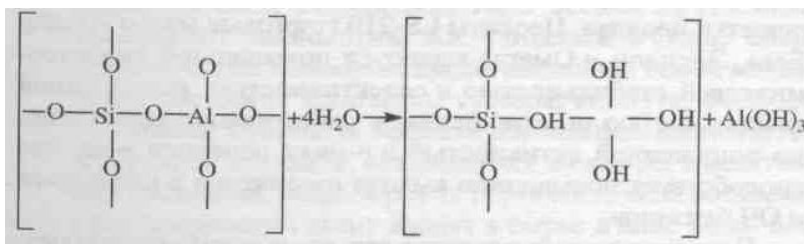
Тетраэдры с ионами Si<sup>4+</sup> электрически нейтральны, а тетраэдры с ионами трехвалентного алюминия Al<sup>3+</sup> имеют заряд минус единица, который нейтрализуется положительным зарядом катиона Me<sup>+</sup> (сначала катионом Na<sup>+</sup>, поскольку синтез чаще ведется в щелочной среде, затем в результате катионного обмена - катионами другого металлов, катионом NH<sub>4</sub> или протоном H<sup>+</sup>).

Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры Бренстеда) и обуславливает его кислотные свойства и, следовательно, каталитическую активность.

Натриевая форма цеолитов каталитически малоактивна и наименее термостабильна. Оба эти показателя существенно улучшаются при увеличении силикатного модуля цеолитов, а также ионного обмена на двухвалентные и особенно на трехвалентные металлы. Среди них более термостабильны цеолиты типа ReY, обладающие к тому же важным свойством - высокой каталитической активностью. Благодаря этим достоинствам цеолиты серии ReY как активный компонент катализаторов крекинга получили исключительно широкое применение в нефтепереработке.

Важным этапом в области дальнейшего совершенствования цеолитных катализаторов КК явилась разработка (в 1985 г. фирмой «Юнион карбайд») нового поколения цеолитов, не содержащих редкоземельных элементов, - химически стабилизированных цеолитов.

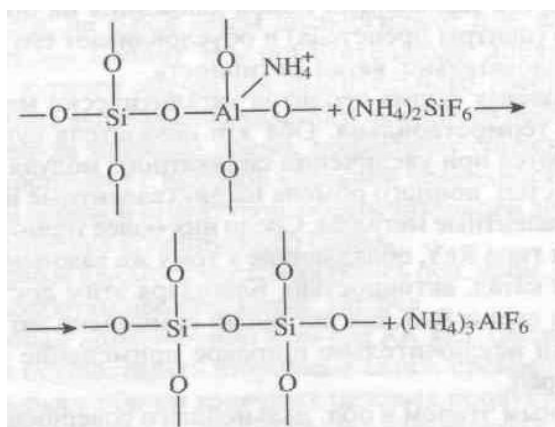
В условиях воздействия высоких температур цеолиты ReY даже при полном редкоземельном обмене подвергаются частичной деалюминации:



В результате гидродеалюминации в суперклетке образуется пустота, что является причиной постепенного разрушения кристалла цеолита. Гидроксид алюминия, который не выводится из кристалла, а откладывается внутри суперклетки цеолита, обладает кроме

того, нежелательной каталитической активностью (кислотностью Льюиса, ускоряющей реакции образования легких газов и кокса).

Химическая стабилизация цеолитов заключается в низкотемпературной химической обработке их фторосиликатом аммония по реакции:



В результате обмена ионов Al на ионы Si образуется более прочный и термостабильный цеолит с повышенным силикатным модулем и кристаллической решеткой без пустот. Еще одно достоинство этого процесса, обозначенного как процесс LS-210, - это то, что фтороалюминат аммония растворим и полностью выводится из кристаллической решетки цеолита. Цеолиты LS-210 (торговые марки Альфа, Бета, Эпсилон и Омега) характеризуются повышенной гидротермической стабильностью и селективностью, повышенной стабильностью по отношению к дезактивации металлами, но пониженной активностью в реакциях переноса водорода, что способствует повышению выхода изоалкенов в газах крекинга и ОЧ бензинов.

Недостатком всех цеолитов является их не очень высокая механическая прочность в чистом виде, и поэтому они в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно их вводят в диспергированном виде в матрицу катализаторов в количестве 10 – 20 % масс.

Вспомогательные добавки улучшают или придают некоторые специфические физико-химические и механические свойства цеолитсодержащим алюмосиликатным катализаторам (ЦСК) крекинга. Современные и перспективные процессы КК требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК, как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т.д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу.

Типичные вспомогательные добавки:

а) в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, применяют чаще всего платину, нанесенную в малых концентрациях (<

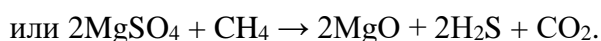
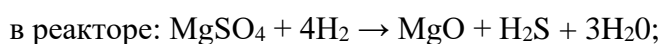
0,1% масс.) непосредственно на ЦСК или на окись алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК. Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет знач. повысить полноту и скорость сгорания кокса, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание СО над слоем катализатора, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования (из отечественных промоторов окисления можно отметить КО-4, КО-9, Оксипром-1 и Оксипром-2);

б) с целью улучшения качества целевых продуктов в последние годы стали применять добавки на основе ZSM-5, повышающие ОЧ бензинов на 1 - 2 пункта;

в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК в последние годы весьма эффективно применяют технологию КК с подачей в сырье специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное состояние, например, в результате образования соединений типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырье в виде водо- или маслорастворимой добавки. Подача пассиваторов резко снижает выход кокса и водорода, увеличивает выход бензина и производительность установки (в настоящее время пассиваторы применяют на 80 % установок КК остатков в США и около 50 % установок в Западной Европе);

г) в последние годы внедряется ЦСК с твердой добавкой - ловушкой ванадия и никеля, содержащиеся оксиды Са, Mg, титанат бария и другие, адсорбирующие в 6 - 10 раз больше металлов, чем сам катализатор;

д) при КК негидроочищенного сырья образуются (в регенераторе) оксиды серы и азота, отравляющие атмосферу. В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности промышленных процессов исключительно актуальной становится проблема улавливания вредных компонентов газовых выбросов. Если в состав ЦСК ввести твердую добавку MgO или CaO, то такой катализатор становится переносчиком оксидов серы из регенератора в реактор по схеме:



Образующийся сероводород, выводимый из реактора вместе с продуктами крекинга, будет извлекаться затем из газов аминной очисткой;

ж) для повышения механической прочности ЦСК в состав аморфной матрицы дополнительно вводят тонкодисперсную окись алюминия ( $\alpha$ -форму). Кроме того, для



снижения потерь катализатора от истирания и уменьшения коррозии аппаратуры в системах катализатора в циркулирующий катализатор вводят смазывающие порошки из смеси окиси магния, карбоната и фосфата кальция, иногда титаната бария. Эти добавки взаимодействуют при высокой температуре с поверхностью катализатора, в результате чего на ней образуется глина, способствующий снижению истирания.

На отечественных установках с движущимся слоем шарикового катализатора применялись и продолжают пока применяться шариковые катализаторы АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар-2 и Цеокар-4 (все с РЗЭ).

Из микросферических цеолитсодержащих катализаторов применение находят: КМЦР-2 (2 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), МЦ-5 и РСГ-6Ц (по 4 %  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), КМЦР-4 (с промотором дожигания) и др. Из зарубежных ЦСК более известны марки катализаторов: Дюрабед, Супер (Д, экстра Д), СВЗ, Октакэт-11, Резидкэт и др.

Мировое производство катализаторов КК в настоящее время составляет около 400 тыс. т в год. По объему производства наиболее крупными катализаторными фабриками владеют фирмы «Грейс Девисон» (США, Германия - 43 %), «Энгельгард» (США, Нидерланды - 27 %) и «Акзо Нобель» (США, Нидерланды, Бразилия - 26 %).

подавляющую часть катализаторов КК производят по традиционной технологии «со связующим», используя в стадии нанесения синтезированного цеолита на поверхность носителя (алюмосиликата) связующий компонент. Затем осуществляют стадии распылительной сушки, ионного обмена термохимической обработкой, нанесения промоторов, вспомогательных добавок, прокалки, компаундирования и т. д.

В последние годы было разработано и широко внедряется новое исключительно эффективное поколение катализаторов «без связующего» фирмы «Энгельгард» (например марки Д8Р-840). По этой технологии синтез цеолита осуществляется непосредственно в порах носителя без использования связующего компонента. Характерная особенность этих катализаторов - весьма высокая их насыпная масса (0,92 - 0,96 г/мл), что обеспечивает высокую эффективную работу циклонов, устойчивое и стабильное псевдооживление, устойчивую регулируемую скорость циркуляции и перенос большого количества тепла из регенератора в реактор.

Достоинства катализаторов фирмы «Энгельгард»:

- высокие активность и термостойкость;
- высокие механическая прочность и износостойкость;
- больший выход бензина (53 вместо 49 % у Супер Д) при более высоком ОЧ (92 против 87) и меньшем выходе кокса;
- меньший удельный расход (0,27 вместо 0,34 кг/г).

## Основы управления процессам каталитического крекинга

Результаты КК определяются в целом такими показателями, как глубина превращения (конверсии) сырья, выход целевых продуктов и их качество.

Под глубиной превращения сырья принято понимать суммарный выход продуктов, отличающихся от исходного сырья фракционным составом. При крекинге традиционного сырья – вакуумного газойля (фракция 350 – 500 °С) - такими продуктами являются газ + бензин + дизельная фракция (ЛГ) + кокс. Тяжёлый газойль (ТГ), выкипающий в тех же температурных пределах, что и сырьё, обычно принимают как непревращённую часть сырья, хотя он отличается от последнего по химическому составу.

Целевыми продуктами процесса являются бензин и сжиженный газ. Кокс, хотя и фигурирует в материальном балансе процесса (вместе с потерями), но не выводится из установки и полностью сгорает в регенераторе, обеспечивая тепловой баланс реакторного блока.

Требуемые глубина конверсии сырья и качество целевых продуктов КК достигаются управлением технологическим процессом посредством регулирования его оперативными параметрами.

К нерегулируемым параметрам КК можно отнести качество сырья, качество катализатора (его индекс активности, тип и конструкцию реакционных аппаратов, обеспечивающие заданный в соответствии с проектом технологический режим и производительность по сырью).

К оперативным, т.е. регулируемым, относят обычно те параметры, которые входят в кинетические уравнения (или математические модели) химико-технологических процессов. Оперативными параметрами реактора является температура в зоне крекинга, время контакта сырья с катализатором, кратность циркуляции катализатора и коэффициент рециркуляции остатка крекинга.

Вместо времени контакта  $t$  на практике более часто употребляется термин «объёмная» или «массовая скорость подачи сырья» - отношение количества сырья, подаваемого в реактор в единицу времени, к количеству (объёму или массе) катализатора в реакторе.

Кратность циркуляции катализатора  $K_{цк}$  - параметр, употребляемый только к каталитическим процессам, осуществляемым с циркуляцией катализатора между реактором и регенератором.  $K_{цк}$  определяется как отношение количества катализатора к сырью, подаваемых в реактор в единицу времени. По кинетическому признаку  $K_{цк}$  характеризует концентрацию катализатора в реагирующей системе: чем выше  $K_{цк}$ , тем

на большей реакционной поверхности катализатора осуществляется гетерогенная каталитическая реакция. Величина  $K_{цк}$  влияет и на тепловой баланс реакторного блока.

Процессы КК чаще всего проводят с рециркуляцией газойлевых фракций с блока ректификации продуктов крекинга.

На современных установках КК на ЦСК рециркуляцию тяжёлого газойля осуществляют с целью:

- возврата катализаторного шлама;
- регулирования теплового режима работы реакторного блока;
- улучшения качества тяжёлой фракций (270 - 420 °С), используемых в качестве термогазойля - сырья для производства технического углерода. Катализаторный шлам вместе с частью тяжёлого газойля рекомендуется возвращать на крекинг не вместе с сырьем, а по отдельной линии в верхнюю часть реактора или зоны десорбции, т. к. полициклические углеводороды из тяжёлого газойля резко снижают активность ЦСК. Имеются даже разновидности каталитического крекинга («двухступенчатый крекинг»), в которых крекинг рециркулята проводится в отдельном реакторе.

Давление в системе реактор - регенератор поддерживается практически постоянным для данного типа установок. Повышение давления несколько ухудшает селективность крекинга и приводит к росту газо- и коксообразования.

#### Типы реакторов

На глубину конверсии сырья в значительной степени оказывает влияние газодинамический режим контактирования сырья с катализатором, осуществляемый в реакторах различных типов.

В реакторах с движущимся слоем шарикового катализатора катализ, массо - и теплообмен осуществляют фильтрацией прямогоком в режиме, близком к идеальному вытеснению, т.е. в реакторе интегрального типа.

К недостаткам реакторов этого типа следует отнести:

- катализ проводят на поверхности крупнозернистого катализатора, что отдаляет процесс от чисто кинетической области реагирования;
- при прямотоке, в отличие от противотока, завершающую стадию крекинга осуществляют на поверхности закоксованного катализатора после потери им первоначальной активности;
- большое время контакта в реакторах этого типа (исчисляемое десятками минут) приводит к ухудшению селективности крекинга в результате интенсивного протекания вторичных реакций.

В реакторах с псевдооживленным (кипящим) слоем микросферического катализатора катализ, тепло - и массообмен осуществляют при идеальном перемешивании реагентов с катализатором в режиме, характерном для безградиентных реакторов (т.е. дифференциального типа).

Достоинства реакторов этого типа следует отметить:

- высокую удельную производительность;
- легкость транспортирования микросферического катализатора и регулирования технологического режима;
- осуществление процесса в области близкой к чисто кинетической;
- отсутствие байпасных участков и градиента температуры в кипящем слое и некоторые другие.

Недостатки реакторов с кипящим слоем:

- неравномерность времени пребывания сырья в зоне реакции, в результате некоторая часть сырья подвергается чрезмерному крекированию до газа и кокса, а другая часть - легкому крекингу;
- среднее фиктивное время контакта хотя и меньше, чем в реакторах с движущимся слоем шарикового катализатора, но недостаточно малое (3 - 15 мин.), чтобы обеспечить максимально высокую селективность крекинга.

Реакторы КК перечисленных выше 2 типов в последние годы постепенно вытесняются более совершенными типами - прямоточными реакторами с восходящим потоком газо-катализаторной смеси (лифт-реактор). По газодинамическим характеристикам этот реактор приближается к реакторам идеального вытеснения (т.е. интегрального типа), более эффективным по сравнению с реакторами с псевдооживленным слоем катализатора. При этом время контакта сырья с ЦСК благодаря высокой активности катализатора снижается в лифт - реакторе примерно на 2 порядка (до 2 - 6 с). Высокая термостабильность современных катализаторов (редкоземельных обменных форм цеолитов или бесцеолитных ультрастабильных и др.) позволяет проводить реакции крекинга при повышенных температурах и исключительно малом времени контакта, т. е. осуществить высокоинтенсивный («скоростной») жесткий крекинга (подобно процессам пиролиза).

Улучшения выходных показателей крекинга (т.е. глубины конверсии и качества продуктов) на современных зарубежных установках КК достигают:

- применением современных высококачественных катализаторов;
- переходом на лифт - реакторы без форсированного псевдооживленного слоя, но заканчивающиеся разделительными циклонами;

- переходом на многоточечный ввод сырья в лифт-реактор и др.

Регенераторы предназначены для непрерывной регенерации закоксованного катализатора путем выжигания кокса кислородом воздуха при температуре 650 – 750 °С. На установках с движущимся слоем катализатора регенерацию шарикового катализатора проводят в многосекционном аппарате, снабженном для снятия избытка тепла водяными змеевиками, соединенными с котлом-утилизатором.

Регенерацию закоксованного катализатора на установках с микросферическим катализатором осуществляют в аппаратах с псевдоожиженным слоем.

При выжигании кокса выделяется большое количество тепла (25000 - 31500 кДж/моль, т.е. 6000 - 7500 ккал/кг кокса). Углерод кокса сгорает до СО и СО<sub>2</sub>, причем их соотношение зависит от химического состава катализатора и реакционной способности кокса. При значительной концентрации СО возможно возникновение его неконтролируемого догорания над слоем катализатора, что приводит к прогару оборудования. Введением в состав катализатора небольших добавок промоторов окисления устраняют образование СО. При этом возрастает экзотермичность горения кокса. Тепло, выделяющееся при регенерации, частично выводят газами регенерации, а большую часть расходуют на разогрев гранул катализатора.

При регенерации в псевдоожиженном слое катализатора практически устраняется возможность локальных перегревов, что позволяет проводить регенерацию при более высокой температуре, тем самым ввести в реактор более высокопотенциальное тепло и при необходимости сократить кратность рециркуляции катализатора.

На установках КК сырья с высокой коксуемостью регенерацию катализатора осуществляют в двухступенчатых регенераторах, снабженных холодильником для снятия избыточного тепла. Это позволяет отдельно регулировать температурный режим как в регенераторе, так и в реакторе.

Варьирование оперативных параметров КК ( $t$ ,  $t^*$  и  $K_{цк}$ ) весьма заметно влияет на выходные показатели процесса - материальный баланс и качество продуктов.

Наиболее легко регулируемым и значимым параметром КК является температура. С повышением температуры, скорости всех реакций крекинга возрастают пропорционально энергиям активации их по закону Аррениуса, т. е. температурным коэффициентом реакции. Следует еще отметить, что в процессе крекинга одновременно с каталитическими реакциями может иметь место протекание и нежелательных термических реакций (энергия активации которых выше, чем для каталитических реакций).

В процессе КК возможность для варьирования времени контакта (или то же самое, что объемной (массовой) скорости подачи сырья) ограничена узкими пределами из-за необходимости поддержания заданной производительности по сырью и требуемой глубины конверсии.

При варьировании оперативными параметрами процесса КК выходные показатели будут изменяться по сложным и часто экстремальным зависимостям. Это обуславливает необходимость оптимизации технологических параметров с целью достижения максимального выхода целевых продуктов высокого качества.

#### Технология каталитического крекинга

Подготовка (облагораживание) сырья каталитического крекинга. С целью снижения содержания металлов и коксогенных компонентов в сырье до такой степени, чтобы его последующая каталитическая переработка была бы более экономична, т.е. при умеренных габаритах регенератора и без чрезмерного расхода дорогостоящего катализатора, осуществляется его подготовка.

Из процессов облагораживания сырья КК в настоящее время широко применяется каталитическая ГО (гидроочистка) преимущественно вакуумного газойля и более тяжёлого сырья с ограниченным содержанием металлов.

Достоинства комбинированной каталитической переработки с предварительной гидроочисткой сырья каталитического крекинга:

- существенно снижается содержание сернистых и азотистых соединений во всех жидких продуктах КК и содержание оксидов серы в газах регенерации, в результате отпадает необходимость в их облагораживании и снижаются выбросы вредных газов в атмосферу;

- полициклические арены и смолы сырья при ГО подвергаются частичному гидрокрекингу (ГК) с образованием алкилареновых углеводородов с меньшим числом колец, в результате снижается коксообразование;

- существенно снижается содержание металлов в гидроочищенном сырье, что снижает расход катализаторов;

- при КК гидроочищенного сырья увеличивается выход целевых, более высокого качества, продуктов и снижается выход газойлей и кокса.

К недостаткам комбинированной переработки следует отнести увеличение капитальных и эксплуатационных затрат и возможность переработки сырья с ограниченным содержанием металлов.

К некаталитическим процессам подготовки сырья для КК не предъявляются ограничения по содержанию металлов, что позволяет значительно расширить ресурсы

сырья за счет вовлечения остаточных видов сырья. Но они характеризуются повышенными капитальными и эксплуатационными затратами, из-за чего сдерживается их широкое применение в современной нефтепереработке.

Из внедренных в промышленном масштабе в нефтепереработке методов некаталитической подготовки остаточных видов сырья следует отметить процессы сольвентной и термоадсорбционной деасфальтизации (ДА) и деметаллизации.

Сольвентная ДА с использованием в качестве растворителей пропана, бутана, пентана или легкого бензина ( $C_5 - C_6$ ) основана на технологии, подобной пропановой ДА гудронов, применяемой в производстве смазочных масел. В этих процессах наряду с ДА и обессмоливанием достигаются одновременно деметаллизация, а также частичное обессеривание и деазотирование ТНО (тяжёлые нефтяные остатки), что существенно облегчает последующую их каталитическую переработку. Как более совершенные и рентабельные можно отметить процессы «РОЗЕ» фирмы «Керр-Макти» и «Демекс» фирмы «ЮОП», проводимые при сверхкритических температуре и давлении, что значительно снижает их энергоёмкость.

В процессах термоадсорбционной деасфальтизации и деметаллизации (ТАДД) облагораживание ТНО достигается за счет частичных термодеструктивных превращений углеводородов и гетероорганических соединений сырья и последующей адсорбции образовавшихся смол, асфальтенов и карбоидов, а также металлов, сернистых и азотистых соединений на поверхности дешевых адсорбентов. В отличие от сольвентной ДА, в процессах ТАДД тяжёлых нефтяных остатков не образуется такого трудноутилизируемого продукта, как асфальтит.

Из внедренных в нефтеперерабатывающую промышленность процессов ТАДД тяжёлых нефтяных остатков следует отметить установку АРТ, а из рекомендованных к внедрению — процессы 3D фирмы Барко, АКО ВНИИНП.

Процесс термоадсорбционного облагораживания тяжёлого сырья каталитического крекинга (АРТ) - процесс ТАДД тяжёлых нефтяных остатков с высокими коксуемостью и содержанием металлов, разработан в США и пущен в 1983 г. в эксплуатацию мощностью около 2,5 млн. т/год. Процесс осуществляется на установке, аналогичной установке КК с лифт - реактором.

Реакторный блок установки АРТ состоит:

- 1) из лифт - реактора с бункером-отстойником, где при температуре 480 - 590 °С и очень коротком времени контакта асфальтены и гетероорганические соединения частично крекированного сырья сорбируются на специальном широкопористом микросферическом адсорбенте (арткат) с малыми удельной поверхностью и каталитической активностью;

2) регенератора, в котором выжигается кокс, отлагающийся на адсорбенте.

В процессе АРТ удаление металлов достигает свыше 95 %, а серы и азота – 50 - 85 %, при этом реакции крекинга протекают в минимальной степени (адсорбент не обладает крекирующей активностью). Примерный выход (в % об.) продуктов АРТ при ТАДД гудрона составляет: газы  $C_3 - C_4$  – 3 - 8; нефтя – 13 - 17; лёгкий газойль – 13 - 17; тяжёлый газойль – 53 - 56 и кокс – 7 - 11 % масс. Смесь лёгкого и тяжёлого газойлей с незначительным содержанием металлов является качественным сырьем каталитического крекинга, где выход бензина достигает более 42 % масс.

Целевым назначением процесса 3D (дискриминационной деструктивной дистилляции) является подготовка нефтяных остатков (тяжёлых нефтей, мазутов, гудронов, битуминозных нефтей) для последующей каталитической переработки путем жесткого термоадсорбционного крекинга в реакционной системе с ультракоротким временем контакта (доли секунды) циркулирующего адсорбента (контакта) с нагретым диспергированным сырьем. В отличие от АРТ в процессе 3D вместо лифт - реактора используется реактор нового поколения, в котором осуществляется исключительно малое время контакта сырья с адсорбентом на коротком горизонтальном участке трубы на входе в сепаратор циклонного типа. Эксплуатационные испытания демонстрационной установки показали, что выход и качество продуктов 3D выше, чем у процесса АРТ.

Процесс АКО (адсорбционно-контактная очистка) разрабатывался во ВНИИНП в 1980-1990-х гг. и испытан в широком масштабе, предназначен для глубокой очистки нефтяных остатков от нежелательных примесей; по аппаратному оформлению реакционной системы (лифт - реакторного типа) аналогичен процессу АРТ. В качестве адсорбента используется природный мелкозернистый каолин ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_3 \cdot 2H_2O$ ). Типичный режим процесса: массовая скорость подачи сырья -  $20 \text{ ч}^{-1}$ ; время контактирования - 0,5 с; температура в реакторе -  $520^\circ\text{C}$ . В результате очистки мазута происходит удаление тяжёлых металлов на 95 – 98 %, серы - на 35 – 45 %, азота - на 50 – 60 %, а коксуемость снижается на 75 – 80 % масс. Процесс АКО характеризуется низкими выходами газа и бензина (5 - 6 и 6 – 8 % масс. соответственно) и высокими выходами газоилевой фракции (порядка 80 % масс.). Выход кокса составляет 125 % от коксуемости сырья по Кондрадсону. Тяжёлый газойль и широкая газойлевая фракция являются качественным сырьем КК после предварительной ГО. Применяемый в процессе адсорбент позволяет полностью исключить выбросы оксидов серы с газами регенерации.

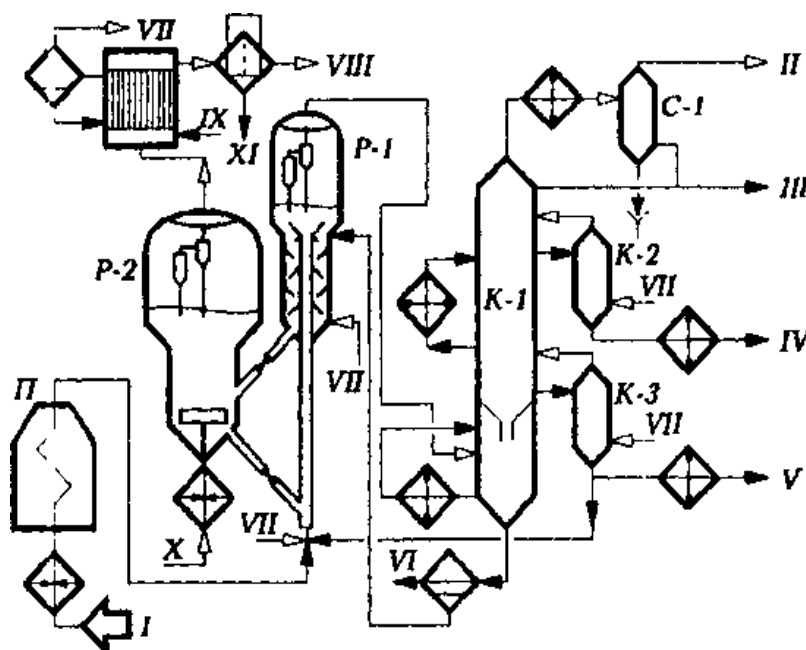
Технологическая схема установки КК с прямоточным лифт - реактором

Промышленные установки КК имеют однотипную схему по фракционированию продуктов крекинга и различаются в основном конструктивным оформлением и



принципом реакционного блока. В отечественной нефтепереработке эксплуатируются установки разных поколений: типа 43-102 с циркулирующим шариковым катализатором; типа 43-103, 1А/1М и ГК-3 - с кипящим слоем микросферического катализатора и типа Г-43-107 с лифт - реактором. Основное развитие в перспективе получают комбинированные установки КК Г-43-107 и их модификации. В их состав кроме собственно установки КК входят блок ГО сырья производительностью 2 млн. т/год и блок газофракционирования, стабилизации бензина и производства МТБЭ (метилтретбутиловый эфир).

Гидроочищенное сырье после подогрева в теплообменнике ТО и печи П смешивают с рециркулятом и водяным паром и вводят в узел смешения прямооточного лифт - реактора Р1. Контактруя с регенерированным горячим цеолитсодержащем катализатором (ЦСК), сырье испаряется, подвергается катализу в лифт - реакторе и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя Р1. Продукты реакции отделяют от катализаторной пыли в двухступенчатых циклонах и направляют в нижнюю часть ректификационной К1 на разделение.



I – гидроочищенное сырьё; II – газы на ГФУ; III – нестабильный бензин на стабилизацию; IV – лёгкий газойль; V – тяжёлый газойль; VI – декантат; VII – водяной пар; VIII – дымовые газы; IX – вода; X – воздух; XI – катализаторная пыль.

Рисунок 13 – Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга Г-43-107

Закоксованный катализатор из отпарной зоны Р1 по наклонному катализаторопроводу подают в зону кипящего слоя регенератора Р2, где осуществляют выжиг кокса в режиме полного окисления оксида углерода в диоксид. Регенерированный катализатор по нижнему наклонному катализаторопроводу далее поступает в узел

смешения лифт - реактора. Воздух на регенерацию нагнетают воздуходувкой. При необходимости его можно нагревать в топке под давлением. Дымовые газы через внутренние двухступенчатые циклоны направляют на утилизацию теплоты (на электрофильтры и котел-утилизатор).

В К1 для регулирования температурного режима предусмотрены верхнее острое орошение и промежуточные (в средней и нижней частях) циркуляционное орошение. Отбор лёгкого и тяжёлого газойлей осуществляют через отпарные колонны К2 и К3. Нижняя часть колонны является отстойником (скруббером) каторного шлама, который возвращают в отпарную зону Р1.

Часть тяжёлого газойля подают в узел смешения лифт - реактора как рециркулят. С верха колонны выводят смесь паров бензина, воды и газов крекинга, которую после охлаждения и конденсации разделяют в газосепараторе С1 на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. Водный конденсат после очистки от сернистых соединений выводят с установки.

#### Материальный баланс установки Г-43-107

Продукт крекинга	Выход, % масс.
Сухой газ	1,96
Пропан-пропиленовая фракция	5,61
ББФ	9,04
С <sub>5</sub> – 195 °С	43,04
195 - 350 °С	28
350 °С	8,35
Кокс + потери	4,0

#### Технологический режим установки Г-43-107

Производитель по гидроочищенному сырью, т/ч  
 (содержание фракций до 350 °С 18 – 20 % об.) 160  
 Расход шлама на сырье, % масс. 6 - 7  
 Температура, t °С:  
 подогрева сырья 340  
 в лифт - реакторе 540 - 560  
 в регенераторе 640 - 650  
 Давление, МПа:  
 в реакторе 0,21 – 0,22  
 в регенераторе 0,23 – 0,24  
 Скорость циркуляции катализатора, т/ч 900 - 1000  
 Содержание кокса на катализаторе, % масс.:  
 закоксованном 0,5 – 0,6

регенерированном 0,05 – 0,1

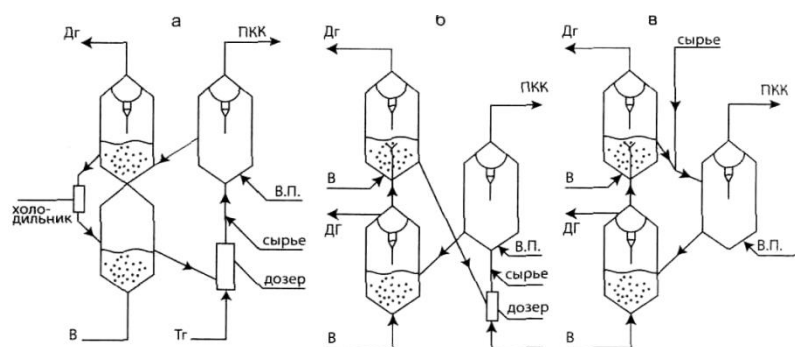
Содержание в дымовых газах, % об.

CO 0,5

O<sub>2</sub> 2 - 4

Современные и перспективные процессы КК с двухступенчатым регенератором

В США, Японии, Китае, Индонезии, Южной Корее и странах Западной Европы широкое распространение получили установки КК лифт - реакторного типа ККЛР (III поколение) с двухступенчатым регенератором для переработки остаточных видов сырья. На этих установках производительностью от 2 до 4 млн. т/год перерабатывают преимущественно смеси прямогонных газойлей с мазутом или гидроочищенным мазутом, реже с гудроном после деметаллизации и ДА или без подготовки с коксумостью до 8 - 10 % и содержанием суммы ванадия и никеля до 66 мг/кг. Общей характерной особенностью этих процессов является наличие в регенераторах холодильников (комбусторов) катализатора для снятия избыточного тепла регенерации. Отличаются они друг от друга, прежде всего расположением ступеней регенерации (нижним - рисунок 15б, либо верхним - рисунок 15а - расположением первой ступени), а также способом отвода дымовых газов регенерации (из каждой рисунок 15б или из последней - рисунок 15а ступеней). Отличительная особенность реакторного блока процесса Эйч-Оу-СИ (НОС) фирмы «Келлог» - соосное расположение реактора и регенератора с внешним монтажом лифт - реактора (на рисунке не показано).



а – RCC; б – R- 2- R; в - ККМС

Рисунок 14 – Принципиальная схема реакторного блока установки КК с двухступенчатым регенератором

На установках, на которых утилизируют остаточные виды сырья, в отличие от перерабатывающих вакуумные и глубоковакуумные газойли, предварительный подогрев сырья в среднем снижен на 30 °С, температуры в реакторе и регенераторе повышены примерно на 10 и 25 °С соответственно. Используются дожиг CO, иногда обогащение

воздуха кислородом, пассивация металлов, впрыск водяного пара на распыл сырья и более эффективные форсунки. С переходом на переработку остаточных видов сырья существенно повысилась концентрация металлов на равновесных катализаторах, что привело к повышению расхода катализаторов (от 0,5 до 4 кг/м<sup>3</sup>).

В процессах RCC, R-2-R и НОС достигается выход  $\approx 55 - 65$  % об. бензина (н. к. – 220 °С) и 22 – 28 % об.  $\sum C_3-C_4$ .

Таблица 14 - Качество сырья и выходы продуктов ККЛР

Параметр	RCC, мазут	R-2-R, мазут	НОС, мазут
Коксуемость по Конрадсону	-	6,0	5,9
Сод-е металлов jNi + V), г/т	44,0	22,0	29,3
Выход:			
сухой газ + R.S, % масс.	3,3	4,7	3,4
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> , % об.	25,2	28,4	23,5
бензин с к.к. 221 °С, % об.	57,8	60,9	65,3
ЛГ с к.к. 343 °С, % об.	15,0	12,1	14,5
ТГ > 343 °С, % об.	8,4	5,7	4,0
кокс, % масс.	8,4	7,5	8,7

В 1991 г. фирма Барко (США) предложила технологию нового (4-го поколения) процесса КК с ультракоротким временем контакта, так называемый миллисекундный крекинг - ККМС (рисунок 15в). Исходное нагретое и диспергированное сырье вводят перпендикулярно нисходящему из регенератора потоку катализатора; крекинг осуществляют на горизонтальной патрубке небольшой длины; далее продукты реакции и катализатор подают в сепаратор с циклонами для быстрого разделения. Катализатор после отпарки водяного пара направляют в регенератор с кипящим слоем (одно- или двухступенчатый, в зависимости от коксуемости сырья). Малое время контакта (менее 0,1 с) позволяет значительно уменьшить долю нежелательных вторичных реакций. В результате возрастает выход бензина и  $\sum C_3-C_4$  и снижается выход газойлевых фракций. Капитальные затраты на монтаж реактора ККМС примерно на 20 – 30 % меньше, ввиду небольших размеров и малой высоты по сравнению с лифт - реакторами. В 2003 г. по лицензии фирмы ЮОП была построена и введена в эксплуатацию установка ККМС на Мозырском НПЗ в Беларуси.

Таблица 15 - Режим и материальный баланс установки ККМС Мозырского НПЗ (сырье - гидроочистки вакуумного газойля (350 – 500 °С) западно-сибирской нефти, коксуемость - 6,5 %)

Катализатор DA-250	I	II
Температура, °С	274	243
сырья	510	527

в реакторе в регенераторе	695	704
К <sub>цк</sub>	6,9	8,3
Выход, % масс.	2,81	3,19
С2	5,15	6,07
С3	8,95	10,44
С4	43,54	47,90
С5+бензин	25,26	19,18
лёгкий газойль	9,40	7,63
тяжёлый газойль	4,89	5,60
кокс		

#### Контрольные вопросы

1. Каково целевое назначение каталитического крекинга? Этапы развития этого процесса.
2. Каково влияние фракционного и химического состава сырья на процесс каталитического крекинга?
3. Какие процессы облагораживания сырья каталитического крекинга, применяются в современной мировой нефтепереработке?
4. Краткая характеристика процессов облагораживания сырья каталитического крекинга, применяются в современной мировой нефтепереработке.
5. Дать характеристику цеолитам и промышленным катализаторам крекинга.
6. Преимущества продуктов каталитического крекинга перед термическим процессом.
7. Влияние оперативных параметров на качество и материальный баланс каталитического крекинга.
8. Разновидности (по аппаратному оформлению) современных процессов каталитического крекинга. Их достоинства и недостатки.
9. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга с лифт – реактором.

#### Тема 4.3.2 Алкилирование

Теоретические и технологические основы процессов алкилирования изобутана алкенами

Сжиженный газ каталитического крекинга состоит преимущественно из углеводородов С<sub>3</sub> - С<sub>4</sub>, представляющих собой смесь алкенов и алканов как нормального, так и изоостроения. Выход их в зависимости от режима крекинга, качества сырья и катализатора составляет 12 – 25 % масс.

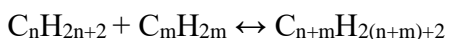
Наиболее эффективное направление использования многотоннажных ресурсов этих газов - синтез высокооктановых компонентов бензинов. В результате достигаются

дальнейшее углубление переработки нефтяного сырья, увеличение ресурсов бензинов, повышение качества товарных авиа- и автомобильных бензинов за счет производства алкелата и эфиров.

Использование алкилата как высокооктанового изокомпонента позволяет выпускать товарные авиа- и автомобильные бензины не только с высокой детанационной стойкостью (ДС), но и с меньшим содержанием в них аренов.

В последние годы на базе газов КК (каталитического крекинга) начато широкое внедрение в нефтепереработку нового перспективного каталитического процесса синтеза МТБЭ (метилтретбутиловый эфир) из изобутилена и метанола - более ценного и эффективного по сравнению с алкилатом октаноповышающего компонента автомобильных бензинов, особенно их головных фракций.

Алкелирование изоалканов алкенами в общем виде описывается уравнением

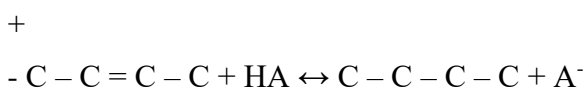


Реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов алкелированием является обратными по отношению к крекингу алканов и потому имеют сходные механизмы реагирования и относятся к одному классу катализа - кислотному. Реакции алкелирования протекают с выделением 85 - 90 кДж/моль (20 - 22 ккал/моль) тепла в зависимости от вида алкена и образующегося изоалкана, поэтому термодинамически предпочтительны низкие температуры, причем уже при 100 °С и ниже ее можно считать практически необратимой. Именно в таких условиях осуществляют промышленные процессы каталитического алкилирования.

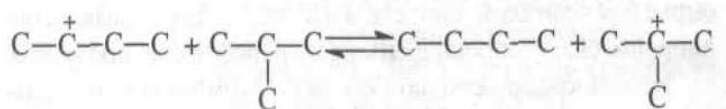
Из алканов к алкилированию способны только изоалканы, имеющие третичный атом углерода. Алкены могут быть различными (даже этилен), но чаще всего применяют бутилены, алкилирующие изобутан с образованием изо-С<sub>8</sub>Н<sub>18</sub>, по температурам кипения наиболее пригодных в качестве компонента бензинов.

Алкелирование протекает, как и каталитический крекинг, по карбений - ионному цепному механизму.

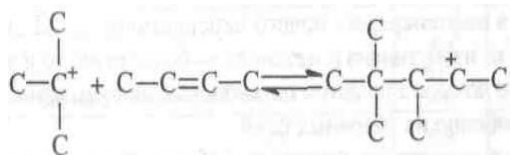
1) Первой стадией процесса (возникновения цепи) является протонирование алкена:



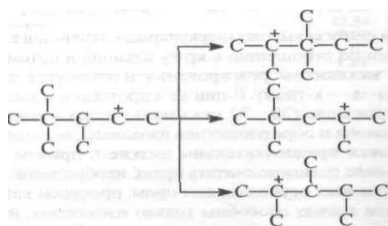
2) При высоком отношении изобутан : бутен бутильный карбений - ион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбений - иона:



3) Образовавшийся по реакции (2) третичный бутильный карбениевый ион вступает в реакцию с бутеном:

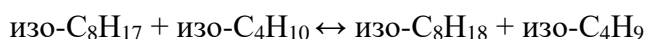


4) Далее вторичный октильный карб - катион изомеризуется в более устойчивый третичный:



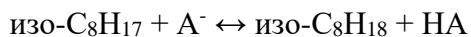
Изомеризованные октальные карб - катионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса - 2,2,4-, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентаны:

++



Обрыв цепи происходит при передаче протона от карб - катиона к аниону кислоты:

+



Наряду с основными реакциями, в процессе протекают и побочные реакции, приводящие к образованию продуктов более легких или более тяжелых, чем целевой продукт, или к потере активности и увеличению расхода катализаторов. К таковым относят реакции деструктивного алкилирования, самоалкилирование изобутана, алкилирование с участием  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_5$  алканов и алкенов, полимеризацию алкенов, сульфирование алкенов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

#### Катализаторы

Из всех возможных кислотных катализаторов в промышленных процессах алкилирования применение получили только серная и фтористоводородная кислоты.

Наиболее важным для жидкофазного катализа показателем катализатора является растворимость в них изобутана и алкенов. Растворимость изобутана в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  невелика и приблизительно в 30 раз ниже, чем в  $\text{HF}$ . Алкены в этих кислотах растворяются достаточно хорошо и быстро. В этой связи концентрация изобутана на поверхности раздела фаз (эмульсии типа углеводород в кислоте) намного меньше концентрации

алкенов, что обуславливает большую вероятность протекания реакций полимеризации алкенов.

Для ускорения реакций необходимо интенсифицировать процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы с целью увеличения поверхности раздела кислотной и углеводородной фаз.

По каталитическим свойствам HF более предпочтительна, чем H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Процессы фтористоводородного алкилирования характеризуется преимуществами по сравнению с сернокислотным:

- значительно меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;
- более высокие выход и качество алкилата;
- значительно меньший расход кислоты (0,7кг вместо 100 - 160 кг H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 1 т алкилата);
- возможность проведения процесса при более высоких температурах (25 - 40 °С вместо 7 – 10 °С при сернокислотном) с обычным водяным охлаждением;
- возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- небольшая металлоемкость реактора (в 10 - 15 раз меньше, чем у сернокислотного контактора, и в 25 - 35 раз меньше, чем у каскадного реактора);
- легкая регенерируемость катализатора, что является одной из причин меньшего его расхода, и др.

Однако большая летучесть и высокая токсичность HF ограничивают ее более широкое применение в процессах алкилирования.

В отечественной нефтепереработке применяются только процессы сернокислотного алкилирования. На НПЗ США около половины от суммарной мощности установок приходится на долю фтористоводородного алкилирования.

#### Сырье

Алкилированию в нефтепереработке чаще всего подвергают изобутан и значительно реже изопентан (последний является ценным компонентом автомобильного бензина).

Существенное влияние на показатели процесса оказывает состав алкенов. Этилен практически не алкилирует изобутан, но сульфатируется и полимеризуется. Пропилен легко вступает в реакцию с изобутаном, но ОЧ (октановое число) меньше, чем при алкилировании бутиленами. Высшие алкены (С<sub>5</sub> и выше) более склонны к реакциям



деструктивного алкилирования с образованием низкомолекулярных и низкооктановых продуктов.

Таблица 16 - Зависимость показателей процесса сернокислотного алкилирования изобутана от состава алкенов

Показатель	Сырье		
	Пропилен	Бутилен	Амилен
Объемный выход алкилата, % на алкен	175 - 187	170 - 172	155 - 160
Объемный расход изобутана, % на алкен	127 - 135	111 - 117	96 - 114
Удельный расход кислоты на алкилат, кг/м <sup>3</sup>	216 - 240	48 - 72	120
ОЧ алкилата			
моторный метод	88 - 90	92 - 94	91
исследовательский метод	89 - 91	94 - 96	92 - 93

Оптимальным сырьем для алкилирования изобутана являются бутилены.

В нефтепереработке в качестве алкенового сырья обычно используют бутан-бутиленовую фракцию в смеси с пропан-пропиленовой с содержанием пропилена менее 50 % от суммы алкенов.

Алканы C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub> в реакцию алкилирования не вступают и являются инертными примесями.

Диены, содержащиеся в сырье, образуют сложные продукты взаимодействия с серной кислотой и остаются в кислотной фазе, разбавляя кислоту, что увеличивает его расход. Поэтому диеновые углеводороды не должны содержаться в сырье.

К сырью алкилирования предъявляют также повышенные требования по содержанию влаги и сернистых соединений. Если сырье КК не подвергалось предварительной гидроочистке, то бутан-бутиленовую фракцию крекинга обычно очищают щелочью или в процессах типа «Мерокс» от сернистых соединений.

Основы управления процессом сернокислотного алкилирования

Важными оперативными параметрами, влияющими на материальный баланс и качество продуктов алкилирования, является давление, температура, объемная скорость сырья, концентрация кислоты, соотношения изобутан : алкен, кислота : сырье и интенсивность перемешивания сырья с катализатором.

Давление. При сернокислотном жидкофазном алкилировании изменение давления не оказывает существенного влияния на процесс. Давление должно ненамного превышать упругость паров углеводородов сырья при температуре катализа. Обычно в реакторах с внутренней системой охлаждения при алкилировании изобутана бутиленами поддерживают давление 0,35 - 0,42 МПа. Если сырье содержит пропан-пропиленовую фракцию, то давление в реакторе несколько повышают.

Температура. При повышении температуры снижается вязкость кислоты и углеводородов, и создаются более благоприятные условия для их перемешивания и диспергирования. Это обуславливает большую скорость сорбции углеводородов кислотой и, следовательно, большую скорость всех протекающих реакций. При этом снижаются затраты энергии на перемешивание сырья и катализатора, что улучшает экономические показатели процесса.

Однако повышение температуры (выше 15 °С интенсифицирует побочные реакции в большей степени, чем целевую реакцию). При этом увеличивается содержание малоразветвленных алканов, снижается избирательность реакций, возрастает расход кислоты и ухудшается качество алкилата.

Снижение температуры в определенных пределах оказывает благоприятное влияние на селективность реакций, выход и качество алкилата. Лимитирующим фактором при снижении температуры реакции является чрезмерное повышение вязкости кислоты, что затрудняет создание эмульсий с высокой поверхностью раздела фаз.

На практике оптимальный интервал температур 5 - 13 °С.

Соотношение изобутан : алкен является одним из важнейших параметров алкилирования. Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции алкилирования. Ниже показано влияние отношения изобутана к бутиленам на выходные показатели сернокислотного алкилирования.

Соотношение изобутан : алкен 7:1 5:1 3:1

Выход алкилата (н.к. – 177 °С) 163 160 156

ОЧ алкилата (ОЧММ) 93,5 92,5 91,5

Чрезмерное повышение этого соотношения увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты, поэтому поддерживать его выше 10:1 нерентабельно.

Концентрация кислоты. Для алкилирования бутан-бутиленовых углеводородов обычно используют серную кислоту, содержащую от 88 до 98 % моногидрата. Снижение ее концентрации в процессе работы происходит за счет накопления высокомолекулярных полимерных соединений и воды, попадающей в систему вместе с сырьем. Если концентрация кислоты становится ниже 88 %, усиливаются побочные реакции, приводящие к ухудшению качества алкилата.

Соотношение серная кислота : сырье характеризует концентрации катализатора и сырья в реакционной смеси. Скорость процесса алкилирования в соответствии с законом действующих поверхностей должна описываться как функция от произведения концентраций кислоты и углеводородов на границе раздела фаз (т. е. поверхностных концентраций). Соотношение катализатор : сырье должно быть в оптимальных пределах,

при которых достигается максимальный выход алкилата высокого качества. Оптимальное значение этого отношения (объемного) составляет около 1,5.

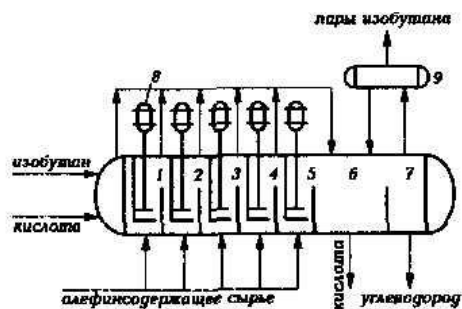
Объемная скорость подачи сырья выражается отношением объема сырья, подаваемого в единицу времени, к объему катализатора в реакторе. Влияние этого параметра на результаты алкилирования во многом зависит от конструкции реактора и, поскольку процесс диффузионный, от эффективности его перемешивающего устройства. Экспериментально установлено: при оптимальных значениях остальных оперативных параметров продолжительность пребывания сырья в реакторе – 200 - 1200 с, что соответствует объемной скорости подачи алкенов 0,3 - 0,5 ч<sup>-1</sup>.

#### Промышленные установки сернокислотного алкилирования

На отечественных установках применяются реакторы двух типов, отличающиеся способом отвода выделяющегося тепла - охлаждением хладоагентом (аммиаком или пропаном) через теплообменную поверхность и охлаждением за счет испарения избыточного изобутана.

В первом случае в алкиляторе - контакторе вертикального или горизонтального типа, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых хладоагент испаряется, и его пары направляются в холодильную установку, где снова превращаются в жидкость.

На современных установках алкилирования большой мощности применяют более эффективные реакторы второго типа - горизонтальные каскадные, в которых охлаждение реакционной смеси осуществляется за счет частичного испарения изобутана, что облегчает регулирование температуры. Реактор представляет собой полый горизонтальный цилиндр, разделенный перегородками обычно на 5 секций (каскадов) с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт кислоты с сырьем. Бутилен подводят отдельно в каждую секцию, вследствие чего концентрация алкена в секциях очень мала, это позволяет подавить побочные реакции. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию, и эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Предпоследняя секция служит сепаратором, в котором кислоту отделяют от углеводородов. Через последнюю перегородку перетекает продукт алкилирования, поступающий на фракционирование. Тепло реакции снимают частичным испарением циркулирующего изобутана и полным испарением пропана, содержащегося в сырье. Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации возвращают в реакционную зону.



Применение каскадных реакторов, работающих по принципу «автоохлаждения», упрощает и удешевляет процесс, т.к. позволяет отказаться от хладоагента.

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

Рисунок 15 – Схема горизонтального каскадного реактора

Сопоставительные выходные показатели алкилирования с двумя типами реакторов  
Вертикальный Каскадный

реактор контактор

Выход легкого алкилата, % масс.

от суммарного алкилата (СА) 90 – 93 93 - 96

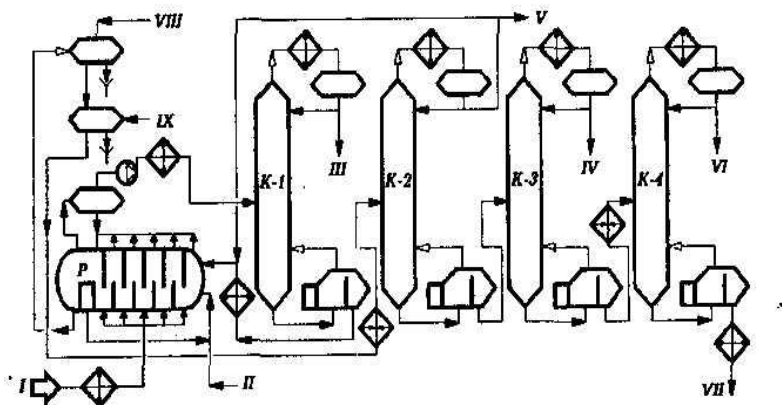
Удельный расход  $H_2SO_4$ , кг/м, СА 200 – 250 60 - 100

ОЧММ легкого алкилата 90 – 91 92 - 95

Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алкилирования

Исходную углеводородную смесь после очистки от сернистых соединений и обезвоживания охлаждают испаряющимся изо - бутаном в холодильнике и подают пятью параллельными потоками в смесительные секции реактора - алкилятора Р; в первую секцию вводят циркулирующую и свежую серную кислоту и жидкий изобутан. Из отстойной секции алкилятора выводят продукты алкилирования, которые после нейтрализации щелочью и промывки водой направляют в К2 для отделения циркулирующего изобутана. При некотором избытке в исходном сырье предусмотрен его вывод с установки.

Испарившиеся в реакторе изобутан и пропан через сепаратор - ресивер компрессором через холодильник подают в колонну - депропанизатор К1. Нижний продукт этой колонны - изобутан - через кипятильник и ТО присоединяют к циркулирующему потоку изобутана из К2. Нижний продукт колонны К2 поступает в колонну - дебутанизатор К3, а остаток К3 в К4 для перегонки суммарного алкилата. С верха этой колонны отбирают целевой продукт - легкий алкилат, а с низа - тяжёлый алкилат, используемый обычно как компонент дизельного топлива.



I – сырьё; II – свежая кислота; III – пропан; IV – бутан; V – изобутан; VI – лёгкий алкилат; VII – тяжёлый алкилат; VIII – раствор щёлочи; IX – вода.

Рисунок 16 - Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алкилирования

Технологический режим

Секция алкилирования

Температура, t °C 5 – 15

Давление, МПа 0,6 – 1,0

Мольное соотношение изобутан:бутилены (6 – 12):1

Объёмное соотношение кислота:сырьё (1,1 – 1,5):1

Объёмная скорость подачи алкенов, ч<sup>-1</sup> 0,3 – 0,5

Концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, по моногидрату 88 – 99

Секция ректификации

K1 K2 K3 K4

Давление, МПа 1,6-1,7 0,7 0,4 0,12-0,14

Температура, t °C

верха 40-45 45-50 45-50 100-110 низа 85-100 95-100 130-140 200-220

Число тарелок 40 80 40 20

Материальный баланс установки алкилирования смеси бутан-бутиленовой и пропиленовой фракций

Взято, % масс. Получено, % масс.

Пропан 6,8 6,3

Пропилен 19,7 0,0

Изобутан 49,5 2,1

Бутилены 19,8 0,0

Н-бутан 4,2 4,5

Лёгкий алкилат (н.к.-195 °C) - 83,1

Тяжёлый алкилат ( $> 195^{\circ}\text{C}$ ) - 83,1

Потери - 1,0

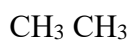
Всего 100 100

Контрольные вопросы

1. Указать целевое назначение и значение процесса каталитического алкилирования изобутана олефинами.
2. Механизм каталитического алкилирования изобутана олефинами.
3. Сопоставить по эффективности каталитического действия серную и фтористоводородную кислоты.
4. Влияние качества сырья и оперативных параметров на процесс алкилирования.
5. Разновидности промышленных установок алкилирования, их достоинства и недостатки.
6. Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алкилирования, её технологический режим и материальный баланс.

#### **Тема 4.3.3 Производство метилтретбутилового эфира (МТБЭ)**

Основная реакция производства метилтретбутилового эфира - каталитическое алкилирование метанола изобутиленом



Целевой продукт – метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) имеет свойства:

плотность  $\rho_4^{20}$  0,7405;

температура  $^{\circ}\text{C}$

кипения 55,2;

замерзания - 108,6;

теплота испарения 342,3 кДж/кг;

октановое число

исследовательский метод 115 – 135;

моторный метод 98 – 101.

МТБЭ, по сравнению с алкилатом, обладает более высоким октановым числом и низкой температурой кипения, что в совокупности позволяет повысить октановое число преимущественно головных фракций базового бензина.

В товарные автобензины МТБЭ добавляют в количестве 5 – 15 %. Эфирсодержащие бензины характеризуются дополнительно таким достоинством, как большая полнота сгорания и меньшая токсичность выхлопных газов.

Для промышленного производства этого эффективного октаноповышающего компонента бензинов имеются достаточно широкие ресурсы метанола, получаемого из нефтяного сырья (угля или древесины), а также изобутена на тех НПЗ, где имеются установки КК (каталитического крекинга) или пиролиза (после удаления из пирогаза диенов).

Первая промышленная установка производительностью 100 тыс. т/год по МТБЭ была пущена в 1973 г. в Италии. Затем аналогичные установки были введены в эксплуатацию в ФРГ и США в 1980 г. С тех пор мировое производство МТБЭ непрерывно возрастало, особенно интенсивно в США, нефтепереработка которых характеризуется исключительно высокой насыщенностью процессами каталитического крекинга.

Реакция синтеза МТБЭ изобутилена и метанола протекает по цепному карбоний ионному механизму с выделением 66 кДж/моль тепла, а её равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры.

Помимо основной целевой реакции алкилирования при синтезе МТБЭ протекают побочные реакции:

- димеризация изобутена с образованием изооктилена;
- гидротация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с образованием изобутилового спирта;
- дегидроконденсация метанола с образование демитилового эфира  
$$2 \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O};$$
- если в углеводородном сырье содержится изоамилен, то при его алкилировании с метанолом образуется третичный амиловый эфир (ТАЭ);
- если в метаноле содержится этанол, то образуется этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ).

#### Катализаторы

Из гомогенных (серная, фосфорная, борная кислоты) и гетерогенных (оксиды алюминия, цеолиты, сульфогли) кислотных катализаторов в промышленных процессах синтеза МТБЭ наибольшее распространение получили сульфированные ионообменные смолы. В качестве полимерной матрицы сульфокатионов используются полимеры различного типа: поликонденсационные (фенолоформальдегидные), полимеризационные (сополимер стирола с дивинил бензолом), фторированный полиэтилен, активированное стекловолокно и др.

Самым распространёнными являются сульфокатионы со стиролдивинилбензолной матрицей двух типов: с невысокой удельной поверхностью  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  (дауэкс – 2, КУ – 2) и микропористые с развитой удельной поверхностью  $20 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$  (амберлист – 15, КУ – 23). Основные трудности, возникающие при использовании сульфокатионитов, связаны с большим гидравлическим сопротивлением катализаторного слоя. С целью получения необходимой совокупности катализирующих, массообменных и гидродинамических свойств разработан отечественный высокоэффективный ионитный катализатор КИФ – 2.

Катализатор КИФ – 2 характеризуется достаточно высокой активностью, продолжительным сроком службы, удобными размерами ( $d = 4 - 6 \text{ мм}$ ;  $l = 6 - 10 \text{ мм}$ ) и формой гранул, позволяющие использовать его одновременно как ректификационную насадку.

Сочетание реактора с ректификационной колонной в одном реакционно-ректификационном аппарате позволяет:

- обеспечить практически полную конверсию;
- проводить процесс при более низком давлении и более эффективно использовать тепло реакции, снижая энергоёмкость процесса;
- упростить аппаратное оформление и значительно сократить металлоёмкость процесса.

#### Сырьё

В качестве углеводородного сырья в процессах синтеза МТЭБ наибольшее применение получила бутан-бутиленовая фракция (ББФ) двух процессов - каталитического крекинга и пиролиза.

Ресурсы изобутилена для производства МТЭБ можно увеличить за счёт н-бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах или газоконденсатах, используя процессы дегидрирования и последующей изомеризации бутиленов. Источником изобутиленов могут стать газы термодеструктивных или нефтехимических процессов, в частности, производств изобутиленового спирта.

Вторым сырьевым реагентом процесса является метанол марки А.

#### Параметры процесса

Важными параметрами, влияющими на выход и качество МТЭБ, являются температура, давление, объёмная скорость подачи сырья и соотношение метанол : изобутен.

Температура в зоне реакции  $60 - 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Давление  $0,7 - 0,75 \text{ МПа}$

Объёмная скорость подачи ББФ  $1,5 \text{ ч}^{-1}$



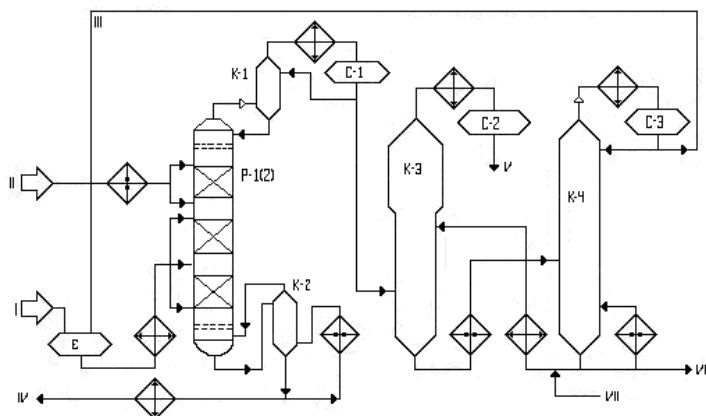
Соотношение метанол : изобутен 10 : 1

Кратность циркуляции метанола к изобутену 9,4 : 1

При этих условиях в реакционно-ректификационном аппарате конверсия изобутилена 99,5 % масс.

Процесс синтеза МТБЭ осуществляется в ректификационно-реакторном аппарате, состоящем из средней реакторной зоны, разделённой на 3 слоя катализатора и верхней и нижней ректификационных зон с двумя тарелками в каждой. На установке имеются два таких аппарата: на одном из них после потери активности катализатора (через 4000 часов работы) осуществляется предварительная очистка исходной сырьевой смеси от серо- и азотосодержащих примесей, а также для поглощения катионов железа, присутствующих в рециркулирующем метаноле вследствие коррозии оборудования.

Таким образом, поочередно первый аппарат работает в режиме форконтантной очистки сырья на отработанном катализаторе, а другой – в режиме синтеза МТБЭ на свежем катализаторе. Катализатор после выгрузки из форконтантного аппарата не подвергается регенерации (захоранивается).



I - сырье (бутан-бутиленовая фракция); II - свежий метанол; III - циркулирующий метанол; IV - метилтретбутиловый эфир; V - отработанная бутан-бутиленовая фракция; VI - сброс воды; VII - раствор щелочи.

Рисунок 17 - Принципиальная технологическая схема установки получения метилтретбутилового эфира

Технологическая сема

Исходная бутан-бутиленовая фракция установки КК, подвергнутая демеркаптанзации, и циркулирующий метанол через ёмкость Е поступает в верхнюю часть реактора форконтантной очистки. Очищенная смесь после нагрева в теплообменнике до 60 °С поступает в зону синтеза под каждый слой катализатора P1(2). В верхнюю часть реакторной зоны во избежания перегрева катализатора подаётся также подогретый в теплообменнике до 50 – 60 °С свежий метанол.

Жидкие продукты реакции, состоящие из МТБЭ с примесью метанола и углеводородов, выводятся из куба Р1(2) и направляются на сухую отпарку примесей в отпарную колонну К2, снабжённую паровым кипятильником. Целевой продукт – МТБЭ – выводится с куба К2 и после теплообменников и холодильников откачивается в товарный парк.

Паровая фаза Р1(2), состоящая из отработанной ББФ, метанола и из следов МТБЭ, поступает на конденсацию МТБЭ в колонну К1, являющуюся по существу конденсатором смешения. Конденсированный МТБЭ возвращается на верхнюю тарелку Р1(2) и выполняет функцию холодного орошения.

С верха К1 отводятся несконденсировавшиеся пары отработанной ББФ и метанола, которые после охлаждения и конденсации в холодильниках поступает в ёмкость – сепаратор С1.

Разделение конденсата в С1 на отработанную ББФ и метанол осуществляется экстракцией последнего водой в экстракторе К3 (при температуре 40 °С и давлении 0,9 МПа). Отработанная ББФ, выводимая с верха К3, после охлаждения в холодильниках давлением системы направляется в товарный парк и далее для последующей переработки.

Отгонка циркулирующего метанола от воды производится в ректификационной колонне К4 при давлении 0,02 – 0,06 МПа и температуре в кубе 120 °С и верха колонны 70 °С. Метанол, выводимый с верха К4, охлаждается и конденсируется в воздушных и водяных конденсаторах – холодильниках и собирается в рефлюксной ёмкости С3. Часть метанола подаётся в качестве холодного орошения К4, а остальная часть поступает в ёмкость Е.

Вода выводимая из куба К4, после охлаждения в теплообменнике и холодильнике подаётся в экстрактор К3 для отмывки метанола от отработанной ББФ.

#### Контрольные вопросы

1. Назначение метилтретбутилового эфира.
2. Основная реакция производства МТБЭ.
3. Побочные реакции производства МТБЭ.
4. Свойства МТБЭ.
5. Состав и типы катализаторов производства.
6. Состав сырья.
7. Параметры и влияние их на процесс.
8. Принцип работы основного аппарата производства МТБЭ.
9. От чего и как осуществляется форконтактная очистка.
10. Технологическая схема процесса.

## Глава 4.4 Каталитические гомолитические процессы нефтепереработки

1. Паровая каталитическая конверсия углеводородов (ПКК).
2. Окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу (процесс Клауса).
3. Окислительная демеркаптанализация.

### Тема 4.4.1 Паровая каталитическая конверсия углеводородов (ПКК)

В нефтепереработке из каталитических гомолитических (окислительно-восстановительных) процессов промышленное применение получили следующие:

- 1) паровая конверсия углеводородов с получением водорода;
- 2) окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу (процесс Клауса);
- 3) окислительная демеркаптанализация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций;
- 4) гидрирование - дегидрирование нефтяных фракций.

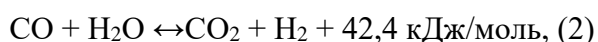
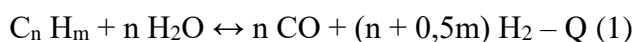
При углубленной или глубокой переработке сернистых и особенно высокосернистых нефтей того количества водорода, которое производится на установках каталитического риформинга, обычно не хватает для обеспечения потребности в нём гидрогенизационных процессов НПЗ.

Требуемый баланс по водороду может быть обеспечен лишь при включении в состав таких НПЗ специальных процессов по производству дополнительного водорода.

Среди альтернативных методов (физических, электрохимических и химических) паровая каталитическая конверсия (ПКК) углеводородов является в настоящее время в мировой нефтепереработке и нефтехимии наиболее распространённым промышленным процессом получения водорода.

В качестве сырья в процессах ПКК преимущественно используются природные и заводские газы, а также прямогонные бензины.

Конверсия углеводородного сырья  $C_n H_m$  протекает по уравнениям:



где  $n$  и  $m$  – число атомов соответственно углерода и водорода в молекуле углерода.

Выход водорода будет тем больше, чем выше содержание его в молекуле углеводородного сырья. С этой точки зрения наиболее благоприятное сырьё – метан, в молекуле которого содержится 25 % масс. водорода.

Источником метана являются природные газы с концентрацией 94 - 99 % об.  $CH_4$ . Для производства водорода выгодно также использовать дешёвые сухие газы нефтепереработки.

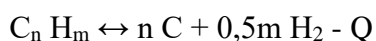
Реакция (1) является сильно эндотермической и, следовательно, термодинамически высокотемпературной. Вторая стадия процесса ПКК углеводородов (2) протекает с выделением тепла и термодинамически для неё более благоприятны низкие температуры. На практике процессы ПКК проводят в две ступени при оптимальных для каждой из стадий температурах.

Давление оказывает отрицательное влияние на равновесие основной реакции конверсии метана и поэтому требуется более высокая температура для достижения одинаковой степени превращения углеводородного сырья.

Предпочтительно проводить процесс под повышенным давлением, поскольку полученный водород используется затем в гидрогенизационных процессах, проводимых под давлением. При этом снижаются затраты на компримирование газа, и кроме того, повышается производительность установки.

Помимо температуры и давления на равновесие реакций существенное влияние оказывает мольное отношение водяной пар (окислитель) : углерод сырья. При увеличении отношения сверх стехиометрического равновесия концентрация метана в газах конверсии будет снижаться.

В процессах конверсии углеводородов, помимо основных реакций при определённых условиях возможно выделение элементарного углерода, в следствии термического распада углеводородов



Вероятность выделения этого углерода возрастает при увеличении числа углеродных атомов углеводорода, повышении давления и уменьшения соотношения водяной пар : углеводород сырья. При этом наиболее опасным является температурный режим 500 - 750 °С. При температурах свыше 700 °С углеобразование менее вероятно в результате усиления реакции газификации образовавшегося углерода. В этой связи промышленные процессы ПКК углеводородов проводят при двух и более кратном избытке водяного пара против стехиометрически необходимого соотношения.

Паровая конверсия метана с приемлемой скоростью и глубиной превращения протекает без катализатора при 1250 - 1350 °С. Катализаторы конверсии углеводородов предназначены не только для ускорения основной реакции, но и для подавления побочных реакций пиролиза путём снижения температуры конверсии до 800 - 900 °С.

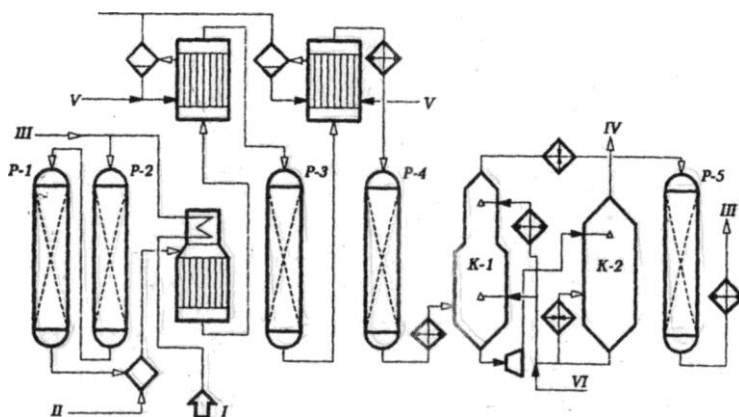
Как наиболее активные и эффективные катализаторы конверсии метана признаны никелевые, нанесённые на термостойкие и механически прочные носители с развитой поверхностью типа оксида алюминия. С целью интенсификации реакции газификации

углерода в никелевые катализаторы в небольших количествах обычно вводят щелочные добавки (оксиды Ca и Mg).

Паровую конверсию оксида углерода проводят в две стадии: сначала при температуре 480 - 3530 °С на среднетемпературном железохромовом катализаторе, затем при 400 - 450 °С на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе.

Традиционный процесс производства водорода этим методом включает следующие основные стадии:

- очистку сырья от сероводорода и сероорганических соединений;
- каталитическую конверсию сырья;
- двухступенчатую конверсию оксида углерода;
- очистку технологического газа от оксида углерода абсорбцией водным раствором карбоната калия;
- метанирование остатков оксида углерода.



I – сырьё; II – водяной пар; III – водород; IV – двуокись углерода; V – вода; VI – водный раствор карбоната калия.

Рисунок 18 – Принципиальная схема установки производства водорода

Технологическая схема установки каталитической конверсии

(при давлении 2,0 - 2,5 МПа)

Сырьё (природный газ или нефтезаводской газ) сжимается компрессором до 2,5 МПа, подогревается в пароподогревателе, в конвекционной секции печи - реакторе до 300 - 400 °С и направляется в реакторы P1 и P2 для очистки от сернистых соединений. В P1, заполненном алюмокобальтмолибденовом катализатором осуществляется гидрогинолиз сернистых соединений, а в P2 - адсорбция образующегося сероводорода на гранулированном поглотителе, состоящем в основном из оксида цинка (481 - Zn, ГИАП - 10) до остаточного содержания серы в сырье до < 1 ppm. В случае использования в качестве сырья бензина последний подают насосом и на вход в P1 смешивают с водородосодержащим газом (ВСТ).

К очищенному газу в смесителе добавляют перегретый до 400 -500 °С водяной пар, и полученную парогазовую смесь подают в печь паровой конверсии. Конверсия углеводородов проводится при 800 - 900 °С и давлении 2,2 - 2,4 МПа в вертикальных трубчатых реакторах, заполненных никелевым катализатором и размещённых в радиантной секции печи в несколько рядов и обогреваемых с двух сторон теплом сжигаемого отопительного газа. Отопительный газ подогревают до 70 - 100 °С, чтобы предотвратить конденсацию воды и углеводородов в горелках. Дымовые газы с температурой 950 - 1100 °С переходят из радиантной секции в конвекционную, где установлены подогреватель сырья и котёл-утилизатор для производства и перегрева водяного пара.

Конвертированный газ направляется в котёл-утилизатор, где охлаждается до 400-450 °С и подаётся на первую ступень среднетемпературной конверсии оксида углерода на железохромовым катализаторе Р3. После охлаждения до 230 - 260 °С в котле-утилизаторе и подогревателе воды парогазовая смесь далее поступает на вторую ступень низкотемпературной конверсии монооксида углерода в реакторе Р4 на цинкхроммедном катализаторе.

Смесь водорода, диоксида углерода и водяного пара охлаждается затем в теплообменниках до 104 °С и направляется на очистку от CO<sub>2</sub> в абсорбере К1 горячим раствором K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Диоксид углерода удаляют регенерированным раствором карбоната кальция в две стадии.

На 1 ступени для абсорбции основной части CO<sub>2</sub> подают более горячий раствор K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в середину абсорбера. Доочистку от CO<sub>2</sub> проводят в верхней части абсорбера, куда подаётся охлаждённый в теплообменниках до 60 - 80 °С раствор K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Насыщенный диоксидом углерода раствор K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> поступает в турбину, где давление его снижается с 2,0 до 0,2 – 0,4 МПа и направляется в регенератор К2. В результате снижения давления и дополнительного подвода тепла в куб К2 из раствора десорбируется диоксид углерода. Регенерированный раствор K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> возвращается в цикл.

Водородосодержащий газ из абсорбера К1, подогретый в теплообменнике до 300 °С, поступает в реактор метанирования Р5, заполненный никелевым катализатором, промотированный оксидом Mg и Sr. После метанирования водород охлаждается в теплообменниках и холодильниках до 30 - 40 °С и компрессором подаётся потребителю.

#### Контрольные вопросы

1. Обоснование оптимальных технологических параметров паровой конверсии углеводородов.

2. Механизм гомолетических реакций каталитической конверсии углеводородов.

3. Принципиальная технологическая схема процесса.

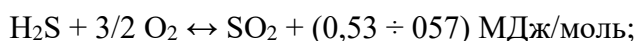
#### **Тема 4.4.2 Окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу (процесс Клаус)**

Сероводород, получаемый с гидрогенизирующих процессов переработки сернистых и высокосернистых нефтей, газовых конденсатов и установок аммиачной очистки нефтяных и природных газов, обычно используется на НПЗ для производства элементарной серы, иногда для производства серной кислоты.

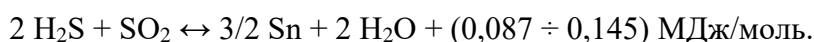
Наиболее распространённым и эффективным промышленным методом получения серы является процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода Клауса.

Процесс Клауса осуществляется в две стадии:

1) стадия термического окисления сероводорода до оксида серы



2) стадия каталитического превращения сероводорода и диоксида серы



По первой реакции расходуется до 70 % масс. сероводорода и при этом выделяется значительное количество тепла, которое перед каталитической стадией должно быть утилизировано. Тепло, выделяющиеся по реакции (2) (1/5 от всего тепла), позволяет вести каталитический процесс при достаточно низких температурах и большой объёмной скорости без системы съёма тепла.

Процесс термического окисления  $\text{H}_2\text{S}$  осуществляют в основной топке, смонтированной в одном агрегате с котлом-утилизатором. Объём воздуха, поступающего в зону горения, должен быть строго дозирован, чтобы обеспечить для второй стадии требуемое соотношение  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (по стехиометрии реакции (2) оно должно быть 1:2). Температура продуктов сгорания при этом достигает 1100 - 1300 °С в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  и углеводородов в газе.

Выход серы из реакционной системы, образовавшийся при реакции 2, благоприятствует увеличению степени конверсии  $\text{H}_2\text{S}$  до 95 %. Поэтому стадию каталитической конверсии принято проводить в две ступени с выводом серы на каждой ступени.

Элементарная сера существует в различных модификациях –  $\text{S}_2$ ;  $\text{S}_6$ ;  $\text{S}_8$ . При высоких температурах газообразная сера состоит из  $\text{S}_2$ , а при снижении температуры переходит в  $\text{S}_6$ , а затем в  $\text{S}_8$ . Жидкая сера представлена преимущественно модификацией  $\text{S}_8$ .

В высокотемпературной зоне с повышением давления степень превращения  $H_2S$  в серу снижается. В каталитической зоне повышение давления, наоборот, ведёт к увеличению степени конверсии, так как давление способствует конденсации элементарной серы и более полному выводу из зоны реакции.

На практике увеличение степени конверсии  $H_2S$  достигается двух или более реакторов-конвекторов с удалением серы конденсацией и последующим подогревом газа между ступенями. При переходе от одного реактора к другому по потоку газа температуру процесса снижают.

Традиционным катализатором в процессе Клауса вначале являлся боксит. На современных установках преимущественно применяют более активные и термостабильные катализаторы на основе оксида алюминия.

#### Технологическая схема

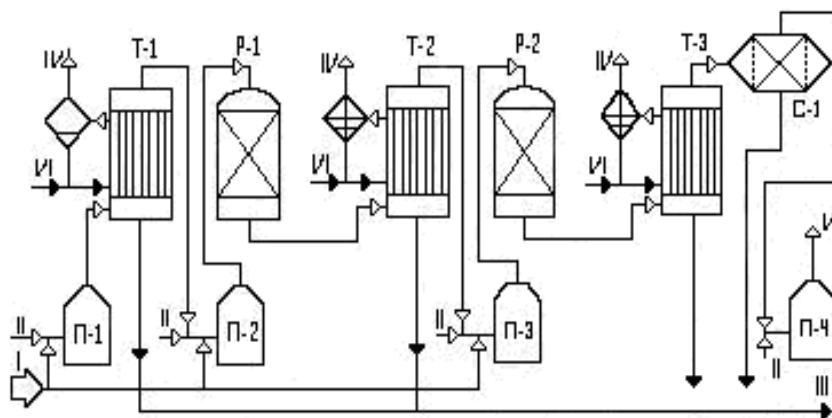
Продукты термической конверсии  $H_2S$  из печи реактора П1 проходит котёл-утилизатор Т1, где они охлаждаются до  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (при которой жидкая сера имеет вязкость, близкую к минимальной). Сконденсированная сера поступает через гидрозатвор в подземный сборник серы. В Т1 генерируется водяной пар с давлением 0,4 - 0,5 МПа, используемый в пароспутниках серопроводов. Далее в реакторах Р1 и Р2 осуществляется двухступенчатая каталитическая конверсия  $H_2S$  и  $SO_2$  с межступенчатым нагревом газов в печах П2 и П3 и утилизацией тепла процесса после каждой ступени в котлах-утилизаторах Т2 и Т3. Сконденсированная в Т2 и Т3 сера направляется в сборник серы.

Газы каталитической конверсии второй ступени после охлаждения в котле-утилизаторе Т3 поступают в сепаратор - скруббер со слоем насадки из керамических колец С1, в котором освобождаются от механически унесённых капель серы.

Отходящие из сероуловителя газы направляются в печь П4, работающей на топливном газе, где при  $600 - 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  дожигают непрореагировавшие соединения серы в избытке воздуха.

Жидкая сера из подземного сборника откачивается насосом на открытый подземный склад комковой серы, где она застывает и хранится до погрузки в железнодорожные вагоны.





I- сероводород; II- воздух; III - сера; IV- водяной пар; V- газы дожила; VI - конденсат.

Рисунок 19 - Принципиальная технологическая схема установки получения серы из сероводорода по методу Клауса.

Технологический режим установки

Давление 0,03 - 0,05 МПа

Температура газа, °С

в печи-реакторе П1 1100 - 1300

на выходе из котлов-утилизаторов 140 - 165

на входе в P1 260 - 270

на выходе из P1 290 - 310

на входе в P2 225 - 235

на выходе из P2 240 - 250

в сепараторе С1 150

Сера широко применяется в производстве серной кислоты, красителей, спичек, в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности.

Контрольные вопросы

1. Влияние технологических параметров на каталитическую окислительную конверсию сероводорода в элементарную серу.
2. Технологический режим установки получения серы по методу Клаус.
3. Технологическая схема установки Клаус.

#### Тема 4.4.3 Окислительная демеркаптанизация

Для сырьевой базы отечественной нефтепереработки характерно непрерывное увеличение за последние годы и в перспективе объёмов добычи и переработки новых видов нефтей и газовых конденсатов.

Газовые конденсаты (Оренбургский, Карачаганакский и Астраханский) характеризуются аномально высоким содержанием в них меркаптанов (40 - 70 % от

общего содержания серы) при относительно низком содержании общей серы (0,8 - 1,5 %). По этому признаку их выделяют в особый класс меркаптансодержащего сильно коррозионно - активного углеводородного сырья.

Меркаптановая сера, обладающая неприятным запахом, вызывающая интенсивную коррозию оборудования и отравляющая катализаторы, концентрируется в основном в головных фракциях газовых конденсатов – сжиженных газах и бензинах.

В отечественной и зарубежной нефтезаводской практике часто используют, помимо гидроочистки, процессы окислительной каталитической демеркаптанизации сжиженных газов – сырья алкилирования и бензинов, реже авиакеросинов. Среди них наибольшее распространение получили процессы «Бендер» и «Мерокс».

#### Процесс «Бендер»

Используется для очистки газовых бензинов и бензинов прямой гонки и термодеструктивных процессов, а также реактивных топлив от меркаптанов при их малом содержании в сырье (не более 0,1 %). Очистка заключается в превращении меркаптанов в менее активные дисульфиды на неподвижном слое катализатора – сульфид свинца.

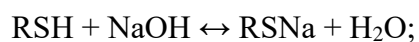
Очищаемое сырьё смешивается в смесителе с воздухом и циркулирующим раствором щёлочи, нагревается до температуры 30 - 60 °С (в зависимости от типа сырья) и проходит снизу вверх слои катализатора в двух последовательных реакторах. Отработанный воздух и раствор щёлочи отделяют от очищенного сырья соответственно в сепараторе и в отстойнике.

Срок службы катализатора определяется содержанием меркаптанов в сырье (до 1,5 лет и более); при потере активности катализатор легко регенерируется в заводских условиях.

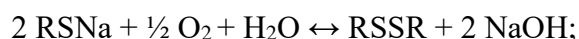
#### Процесс «Мерокс»

Применяется преимущественно для демеркаптанизации сжиженных газов и бензинов. Процесс окислительной демеркаптанизации сырья осуществляется в три стадии:

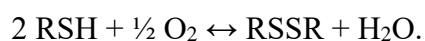
1) экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щёлочи



2) превращение меркаптитов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха



3) перевод неэкстрагированных щёлочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислорода воздуха



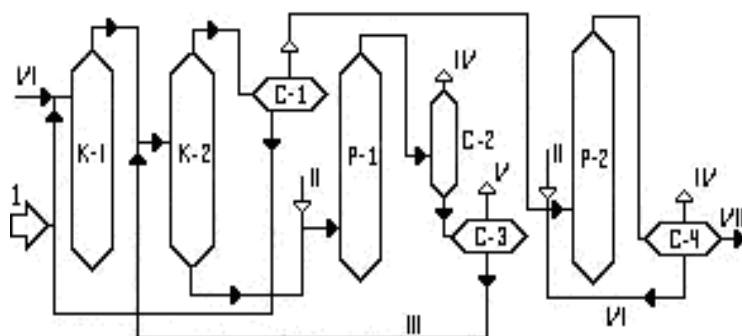
Наиболее активными и распространёнными катализаторами процесса «Мерокс» являются фталоцианины кобальта (металлорганические внутрикомплексные соединения – хелаты) в растворе щёлочи или нанесённые на твёрдые носители (активированные угли, пластмассы и др.).

#### Технологическая схема

Исходное меркаптансодержащее сырьё предварительно очищается от сероводорода и органических кислот в колонне 1 промывкой раствором щёлочи, затем поступает в экстрактор К2 где из него раствором щёлочи экстрагируются низкомолекулярные меркаптаны. Экстрактный раствор из К2 поступает в реактор Р1, где каталитическое окисление меркаптидов натрия в дисульфиды кислородом воздуха с одновременной регенерацией раствора щёлочи (или раствора «Мерокс» в случае применения растворимого катализатора). Реакционная смесь далее проходит сепараторы С2 и С3 для отделения отработанного воздуха и дисульфидов, после чего регенерированный раствор щёлочи (или «Мерокс») возвращается в экстрактор К2.

Очищенное от низкомолекулярных меркаптанов сырьё (рафинатный раствор) поступает в сепаратор щёлочи С1, далее в реактор Р2 для перевода высокомолекулярных меркаптанов, не подвергшихся экстракции в К2, в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха. Реакционная смесь из Р2 поступает в сепаратор С4, где разделяется на отработавшийся воздух, циркулирующий раствор щёлочи («Мерокс») и очищенный продукт.

Для очистки низкомолекулярных фракций (например, сырья алкилирования), не содержащих высокомолекулярных меркаптанов, используется упрощённый (экстракционный) вариант процесса, где стадия дополнительной демеркаптанзации в реакторе Р2 исключена.



I - сырьё; II - воздух; III - регенерированный раствор щёлочи («Мерокс»); IV - отработанный воздух; V - дисульфиды; VI - циркулирующий раствор щёлочи («Мерокс»); VII - свежая щелочь; VIII - очищенный продукт.

Рисунок 20 - Принципиальная технологическая схема процесса

каталитической окислительной демеркаптанизации углеводородного сырья «Мерокс»

Контрольные вопросы

1. Назначение и разновидности каталитических процессов окислительной демеркаптанизации.
2. Химизм реакции каталитического процесса «Мерокс».
3. Принципиальная технологическая схема процесса демеркаптанизации углеводородного сырья «Мерокс».

#### **Глава 4.5 Гидрокаталитические процессы переработки нефтяного сырья**

1. Классификация, назначение гидрокаталитических процессов нефтепереработки.
2. Каталитический риформинг.
3. Каталитическая изомеризация лёгких алканов.
4. Гидроочистка нефтяных фракций.
5. Гидрокрекинг нефтяного сырья.
6. Гидродеароматизация керосиновых фракций.

##### **Тема 4.5.1 Классификация, назначение и значение гидрокаталитических процессов нефтепереработки**

К гидрокаталитическим процессам в нефтепереработке относят процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов.

По специфичности каталитического действия гидрокаталитические процессы можно классифицировать на следующие типы:

1. Гидрокаталитического реформирования нефтяного сырья:

1.1 каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг);

1.2 каталитическая изомеризация лёгких ( $C_4-C_6$ ) нормальных алканов.

Основной целью этих процессов является повышение октанового числа бензинов или получение индивидуальных ароматических или лёгких изопарафиновых углеводородов.

2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

2.1 гидроочистка нефтяных фракций;

2.2 гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков);

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

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

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

3.2 лёгкий гидрокрекинг вакуумных газойлей и низкооктановых бензинов соответственно для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций и для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах;

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

3.4 гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов.

Гидрогенизационные каталитические процессы в современной мировой нефтепереработке получили среди вторичных процессов наиболее распространение, а такие как каталитический крекинг и гидроочистка являются процессами, обязательно входящими в состав любого НПЗ, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Это обусловлено причинами:

- непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов;
- развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов, требующих предварительного глубокого гидрооблагораживания (например, для процессов каталитического риформинга и крекинга).

Таблица 17 - Доля гидрокаталитических процессов на НПЗ различных стран мира в % от прямой перегонки нефти

Гидрокаталитические процессы	США	Западная Европа	Россия
Каталитический крекинг (КР)	23,6	15,5	9,3
Гидроочистка (ГО)	43,6	30,0	28,0
Гидрокрекинг (ГК)	8,1	3,2	0,6
Гидроизомеризация (ГИЗ)	5,6	0,8	0,2

Общие признаки гидрогенизационных каталитических процессов:

- химические превращения в них осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах, например КР, и расходуемого в других;

- химические превращения нефтяного сырья осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия;

- в составе всех катализаторов содержатся компоненты, ответственные за протекание гомолитических реакций гидрирования-дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В качестве 2-го компонента, осуществляющего гетеролитические реакции, такие как изомеризация, циклизация, крекинг и др., в зависимости от типа процессов применяются преимущественно оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды Mo, W и др., обладающие p-проводимостью (т.е. дырочной проводимостью).

#### Контрольные вопросы

1. Назначение, значение гидрокаталитических процессов.
2. Классификация гидрокаталитических процессов.
3. Доля гидрокаталитических процессов на НПЗ за рубежом и в России.

#### **Тема 4.5.2 Каталитический риформинг**

##### Теоретические основы процессов каталитического риформинга

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных аренов, главным образом бензола, толуола, ксилолов - сырья нефтехимии. Важное значение имеет получение дешевого водородосодержащего газа (ВСГ) для использования в других гидрогенизационных каталитических процессах. Значение процессов каталитического риформинга в нефтепереработке существенно возросло в 1990-е гг. в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового автомобильного бензина.

Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60 – 70 % алканов, 10 % аренов и 20 – 30 % 5- и 6-членных цикланов. Среди алканов преобладают углеводороды нормального строения и их моно-метилзамещенные изомеры. Цикланы представлены преимущественно алкилгомологами циклогексана и циклопентана, а арены - алкилбензолами. Такой состав обуславливает низкое октановое число прямогонного бензина, обычно не превышающее 50 пунктов.

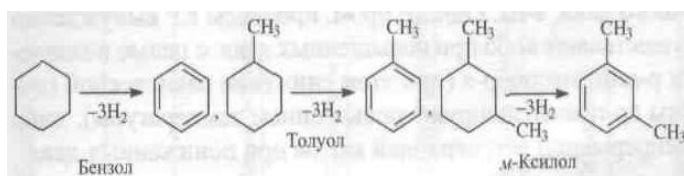
Помимо прямогонных бензинов как сырье каталитического риформинга используют бензины вторичных процессов – замедленного коксования (ЗК) и термического крекинга (ТК) после их глубокого гидрооблагораживания и гидрокрекинга.

Выход прямогонных бензинов - около 15 – 20 % от нефти. Кроме того, часть бензинов используется и для других целей (сырье пиролиза, производство водорода, получение растворителей и т. д.). Поэтому общий объем сырья, перерабатываемого на установках каталитического риформинга, не превышает обычно потенциального содержания бензиновых фракций в нефтях.

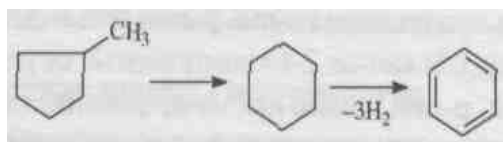
Химизм и термодинамика процесса

Целевыми в процессах каталитического риформинга являются реакции образования аренов за счет:

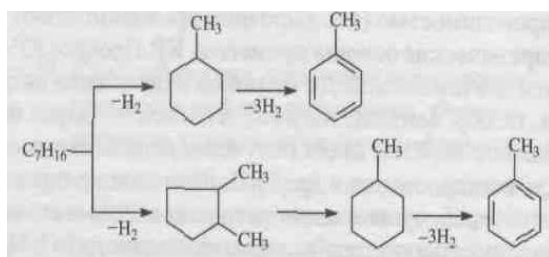
дегидрирования шестичленных цикланов



дегидроизомеризация циклопентанов



дегидроциклизации (C<sub>5</sub>- или C<sub>6</sub>- дегидроциклизации) алканов



В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции гидрокрекинга с образованием как низко-, так и высокомолекулярных углеводородов, а также продуктов уплотнения - кокса, откладывающегося на поверхности катализаторов.

Наиболее важные реакции риформинга, ведущие к образованию аренов из цикланов и алканов, идут с поглощением тепла, у реакций изомеризации тепловой эффект, близкий к 0, а реакции гидрокрекинга экзотермичны.

В условиях каталитического риформинга наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительно этой р-ции скорость ароматизации из 5-членных цикланов примерно на порядок ниже. Наиболее медленной из реакций ароматизации является дегидроциклизация алканов, скорость которой лимитируется наиболее медленной стадией циклизации (на 2 порядка ниже).

Таблица 18 – Относительные скорости и тепловые эффекты реакций каталитического риформинга

Типы реакций	Относительная скорость		$\Delta$ , кДж/моль
	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	
Дегидрирование циклогексана	100	120	- 221
Изомеризация алканов	10	13	+ 4,6
Изомеризация циклопентанов	10	13	+ 15,6
Гидрокрекинг циклоалканов	5	3	+ 43,9
Гидрокрекинг алканов	3	4	+ 56,4 (на 1 моль H <sub>2</sub> )
Дегидроциклизация алканов	1	4	- 260

Превращения цикланов и алканов в арены - обратимые реакции, протекающие с увеличением объема и поглощением тепла. Следовательно, по правилу Ле-Шателье, равновесная глубина ароматизации увеличивается с ростом температуры и понижением парциального давления водорода. Однако промышленные процессы каталитического риформинга вынужденно осуществляют либо при повышенных давлениях с целью подавления реакций коксообразования (при этом снижение равновесной глубины ароматизации компенсируют повышением температуры), либо с непрерывной регенерацией катализатора при пониженных давлениях.

Катализаторы и механизм их каталитического действия

Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислотную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомолитические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах платины или палладия, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др. тонко диспергированных на носителе.

Кислотную функцию в промышленных катализаторах каталитического риформинга выполняет носитель, в качестве которого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: F или Cl. В настоящее время применяют только хлорсодержащие катализаторы. Содержание хлора составляет от 0,4 - 0,5 до 2,0 % масс.

Платина на катализаторе каталитического риформинга ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования и замедляет образование кокса на его поверхности. Обуславливается это тем, что адсорбированный на платине водород сначала диссоциируется, затем активный (атомарный) водород диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, ответственным за образование коксовых отложений. Коксогены гидрируются и десорбируются с поверхности. В этой связи скорость образования кокса при прочих равных условиях зависит от давления водорода. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах каталитического риформинга



определяется необходимостью прежде всего поддерживать их поверхность в «чистом» виде, а не только с целью образования достаточного числа активных металлитических центров на поверхности носителя. В монометаллических алюмоплатиновых катализаторах содержание платины составляет 0,3 - 0,8 % масс. Очень важно, чтобы платина была достаточно хорошо диспергирована на поверхности носителя. С увеличением дисперсности платины повышается активность катализатора. Процесс каталитического риформинга в последние годы был связан с разработкой и применением сначала биметаллических и затем полиметаллических катализаторов, обладающих повышенной активностью, селективностью и стабильностью.

Используемые для промотирования металлы можно разделить на 2 группы.

К первой из них принадлежат металлы 8-го ряда: Re и Ir, известные как катализаторы гидро-дегидрогенизации и гидрогенолиза.

К другой группе модификаторов относят металлы, практически неактивные в реакциях риформинга, такие как Ge, Sn и Pb (IV группа), Ga, In и редкоземельные элементы (III группа) и Cd (из II группы). К биметаллическим катализаторам относят платино-ренийевые и платино-иридиевые, содержащие 0,3 - 0,4 % масс. Pt и примерно столько же Re и Ir. Re или Ir образуют с Pt биметаллические сплавы, точнее кластеры, типа Pt-Re-Re-Pt-, который препятствует рекристаллизации - укрупнению кристаллов Pt при длительной эксплуатации процесса. Биметаллические кластерные катализаторы (получаемые обычно нанесением металлов, обладающих каталитической активностью, особенно благородных, на носитель с высокоразвитой поверхностью) характеризуются, кроме высокой термостойкости, повышенной активностью по отношению к диссоциации молекулярного водорода и миграции атомарного водорода (спилловеру). В результате отложение кокса происходит на более удаленных от металлических центров катализатора, что способствует сохранению активности при высокой его закоксованности (до 20 % масс. кокса на катализаторе). Из биметаллических катализаторов платино-иридиевый превосходит по стабильности и активности в реакциях дегидроциклизации парафинов не только монометаллический, но и платино-ренийевый катализатор. Применение биметаллических катализаторов позволило снизить давление риформинга (от 3,5 до 2 - 1,5 МПа) и увеличить выход бензина с ОЧИМ (октановое число определенное исследовательским методом) до 95 пунктов примерно на 6%. Полиметаллические кластерные катализаторы обладают стабильностью биметалла, но характеризуется повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход рифината. Срок их службы составляет 6 - 7 лет. Эти достоинства их обуславливаются, по видимому, тем, что модификаторы образуют с Pt (и промоторами) поверхностные

тонкодиспергированные кластеры с кристаллическими структурами, геометрически более соответствующие и энергетически более выгодные для протекания реакций ароматизации через мультиплетную хемосорбцию. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую регенерируемость.

Успешная эксплуатация полиметаллических катализаторов возможна лишь при выполнении определенных условий:

- содержание серы в сырье риформинга не должно превышать  $1 \cdot 10^{-4}$  % масс. для чего требуется глубокое гидрооблагораживание сырья в блоке предварительной гидроочистки;

- содержание влаги в циркулирующем газе не должно превышать  $(2-3) \cdot 10^{-3}$  % мольн.;

- при пуске установки на свежем и отрегенированном катализаторе требуется использование в качестве инертного газа чистого азота (полученного, например, ректификацией жидкого воздуха);

- для восстановления катализатора предпочтительно использование электролитического водорода.

В настоящее время отечественной промышленностью вырабатываются 3 типа катализаторов риформинга:

- монометаллические (АП-56 и АП-64);

- биметаллические (КР-101 и КР-102);

- полиметаллические (КР-104, КР-106, КР-108 и платино-ирионитовый СГ-3П).

Таблица 19 – Характеристика отечественных промышленных катализаторов риформинга

Показатель	АП-56	АП-64	КР-101	КР-102	КР-104	КР-106	КР-108	КР-110
Содержание, % масс. платины	0,55	0,62	0,60	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
фтора	0,32	-	-	-	-	-	-	-
хлора	-	0,70	0,75	1,35	1,20	1,35	1,35	1,35
Число металлических промоторв	-	-	1	1	2	2	2	2
Относительная селективность	-	1		5	10	10	20	
Относительная стабильность	1			2	3-4	5	6,5	3

## Основы управления процессом

Качество сырья риформинга определяется фракционным составом и химическим составом бензина.

Фракционный состав сырья выбирают в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводят с целью получения индивидуальных аренов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие углеводороды  $C_6$  (62 - 85 °C),  $C_7$  (85 - 105 °C) и  $C_8$  (105 - 140 °C). Если каталитический риформинг проводится с целью получения высокооктанового бензина, то сырьем обычно служит фракция 85 - 180 °C, соответствующие углеводородам  $C_7$  -  $C_{10}$ .

Установлено, что с увеличением молекулярной массы фракции и, следовательно, ее температуры кипения выход рифината постепенно возрастает, что особенно заметно при жестких условиях процесса (495 °C). Аналогичная зависимость от фракционного состава и молекулярной массы фракции наблюдается по выходу аренов и по октановому числу рифината.

При риформинге головных фракций бензина, выкипающих до 85 °C, образуются малоценный бензол и преимущественно продукты гидрокрекинга.

Фракционный состав сырья риформинга оказывает также существенное влияние на закоксовывание катализатора.

С уменьшением числа углеродных атомов до  $C_5$  коксообразование увеличивается, а с ростом числа атомов  $C$  более 7 - вначале слабо и начиная с  $C_{10}$ , более интенсивно. При риформинге аренов, являющихся наиболее коксогенными компонентами, с ростом числа атомов  $C$  содержание кокса непрерывно растет. В случае цикланов наибольшее содержание кокса наблюдается при риформинге циклопентана и метилциклопентана. Наиболее низкой коксогенностью характеризуются 6-членные цикланы в связи с легкостью их дегидрирования до бензола и его гомологов.

Важное значение в процессах риформинга имеет химический состав сырья. Как правило, с увеличением содержания суммы цикланов и аренов в сырье выход риформата и водорода возрастает.

Температурный режим процесса и распределение объема катализатора по реакторам

Поскольку процесс ароматизации сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из 3-4 реакторов с промежуточным подогревом сырья. В первом по ходу сырья реакторе проходит в основном протекающая с наибольшей скоростью сильно эндотермическая реакция дегидрирования цикланов. В последнем реакторе протекают преимущественно эндотермические реакции дегидроциклизации и достаточно интенсивно

экзотермические реакции гидрокрекинга алканов. Поэтому в первом реакторе имеет место наибольший (30 - 50 °С), а в последнем - наименьший перепад (градиент) температур между входом в реактор и выходом из него. Высокий температурный градиент в головных реакторах риформинга можно понизить, если ограничить глубину протекающих в них реакций ароматизации. Это может быть достигнуто при заданном температурном режиме только уменьшив время контакта сырья с катализатором, т.е. объема катализатора в них. В этой связи на промышленных установках каталитического риформинга головной реактор имеет наименьший объем катализатора, а хвостовой – наибольший объем. Для трехреакторного блока распределение объема катализатора по ступеням составляет от 1:2:4 до 1:3:7 (в зависимости от химического состава сырья и целевого назначения процесса), а для четырехреакторного оно может быть, например, 1:1,5:2,5:5.

Поскольку составляющие суммарный процесс реакции каталитического риформинга имеют неодинаковые значения энергии активации - наибольшее для реакций гидрокрекинга (117 - 220 кДж/моль) и меньшее для реакций ароматизации (92 - 158 кДж/моль), то при повышении температуре в большей степени ускоряются реакции гидрокрекинга, чем реакции ароматизации. Поэтому обычно поддерживают повышающийся температурный режим в каскаде реакторов, что позволяет уменьшить роль реакций гидрокрекинга в головных реакторах, тем самым повысить селективность процесса и увеличить выход риформата при заданном его качестве.

Температура на входе в реакторы устанавливается в начале реакционного цикла на уровне, обеспечивающем заданное качество риформата - ОЧ или концентрацию аренов. Обычно начальная температура лежит в пределах 480 – 500 °С и лишь при работе в жестких условиях составляет 510 °С. По мере закоксовывания и потери активности катализатора температура на входе в реакторы постепенно повышают, поддерживая стабильное качество катализата, причем среднее значение скорости подъема температуры за межрегенерационный цикл составляет 0,5 - 2,0 °С в месяц. Максимум температуры нагрева сырья на входе в последний реактор со стационарным слоем катализатора достигает 535 °С, а в реакторы установок с непрерывной регенерацией - 543 °С.

Давление - основной, наряду с температурой регулируемый параметр, оказывающий существенное влияние на выход и качество продуктов риформинга.

При прочих идентичных параметрах с понижением парциального давления водорода возрастает как термодинамически, так и кинетически возможная глубина ароматизации сырья и, что особенно важно, повышается селективность превращений алканов, поскольку снижение давления благоприятствует протеканию реакций ароматизации и тормозит реакции гидрокрекинга.

Однако при снижении давления процесса увеличивается скорость дезактивации ( $V_{\text{дез.}}$ ) катализатора за счет его закоксовывания ( $V_{\text{дез.}}$  определяется как скорость подъема температуры нагрева сырья на входе в реакторы, обеспечивающая постоянство качества катализата). Скорость дезактивации катализатора приблизительно обратно пропорциональна давлению ( $1/p$ , МПа<sup>-1</sup>).

При давлении 3 - 4 МПа коксообразование подавляется в такой степени, что установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора могут работать без его регенерации практически более 1 года. Применение би- и полиметаллических катализаторов позволяет проведение процесса при 1,5 - 2,0 МПа без регенерации катализатора в течение 1 года.

Кратность циркуляции ВСГ. Этот параметр определяется как отношение объема циркулирующего ВСГ, приведенного к нормальным условиям, к объему сырья, проходящего через реакторы в единицу времени ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ ).

Учитывая, что в циркулирующем ВСГ концентрация водорода изменяется в широких пределах - от 65 до 90 % об., а молекулярная масса сырья зависит от фракционного состава и химического состава, предпочтительнее пользоваться мольным отношением водород : сырье (иногда моль водорода на моль углерода сырья).

С увеличением мольного отношения водород : сырье ( $M_{\text{от}}$ ) снижается скорость дезактивации катализаторов каталитического риформинга и, следовательно, удлиняется межрегенерационный цикл. Однако увеличение  $M_{\text{от}}K_{\text{ВСГ}}$  связано со значительными энергозатратами, ростом гидравлического сопротивления и объема аппаратов и трубопроводов. Выбор этого параметра производят с учетом стабильности катализатора, качества сырья и продуктов, жесткости процесса и заданной продолжительности межрегенерационного цикла.

При использовании на установках со стационарным катализатором полиметаллических катализаторов мольное отношение водород: сырье, равное 5 :6, обеспечивает длительность межрегенерационного цикла до 12 месяцев. На установках с непрерывной регенерацией катализатора  $M_{\text{от}}$  поддерживается на уровне 4 - 5 и при интенсификации блока регенерации катализатора может быть снижено до 3.

С наибольшей скоростью дезактивация катализатора происходит обычно в последнем реакторе вследствие высокого содержания в реакционной среде аренов и более жесткого режима каталитического риформинга.

Объемная скорость подачи сырья влияет на процесс каталитического риформинга как параметр, обратный времени контакта сырья с катализатором. В соответствии с закономерностями химической кинетики с увеличением объемной скорости (т.е.

уменьшением времени контакта) сырья снижается глубина реакций ароматизации и более значительно реакций гидрокрекинга алканов. При этом понизится выход продуктов гидрокрекинга - легких углеводородных газов и кокса на катализаторе. Арены будут образовываться преимущественно за счет реакций дегидрирования цикланов, протекающих значительно быстрее других. В результате повышение объемной скорости подачи сырья приводит:

- к увеличению выхода riformата, но с пониженным ОЧ и меньшим содержанием аренов;
- снижению выхода ВСГ с более высокой концентрацией водорода;
- повышению селективности процесса и удлинению продолжительности межрегенерационного цикла.

С другой стороны, при снижении объемной скорости сырья снижается производительность установок каталитического riformинга по сырью. Оптимальное значение объемной скорости устанавливается с учетом качества сырья каталитического riformинга, жесткости процесса и стабильности катализатора. Обычно объемная скорость в процессах riformирования бензинов составляет  $1,5 - 2,0 \text{ ч}^{-1}$ .

Содержание хлора в катализаторе. Стабильная активность катализаторов каталитического riformинга, кислотным промотором которого является хлор, возможна только при его достаточном содержании на катализаторе и низкой влажности в реакционной системе. Объемное содержание влаги в циркулируемом ВСГ поддерживается обычно на уровне  $(10 - 30) \cdot 10^{-6}$ . Хлорирование и дехлорирование носителя катализатора является равновесным процессом: содержание хлора в катализаторе зависит от мольного отношения водяной пар : хлороводород в газовой фазе.

Потери хлора катализатором при окислительной его регенерации восполняются в процессе оксихлорирования подачей хлора за  $2 - 10 \text{ ч}^{-1}$  при  $500 - 520 \text{ }^\circ\text{C}$  в количестве  $0,5 - 1,5 \%$  от массы катализатора. Потери хлора при пусковых операциях (сушка и восстановление катализатора, начало сырьевого цикла) восполняют за несколько часов подачей  $0,1 - 0,3 \%$  хлора от массы катализатора в поток сырья или ВСГ при температуре  $350 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для поддержания оптимальной концентрации хлора в катализаторе в сырьевом цикле хлор можно подавать периодически или непрерывно с дозировкой  $1 - 5 \text{ мг/кг}$  сырья (в виде хлорорганических соединений, например  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ).

#### Технология каталитического riformинга

В отечественной нефтепереработке установки платформинга получили широкое развитие с 1962 г.

Для стран бывшего СССР разработаны и внедрены следующие типы установок каталитического риформинга:

- Л-35-11/300, Л-35-11/600, Л-35-11/1000, Л-35-11/1100 и ЛЧ-35-11/1100 - для производства высокооктановых компонентов бензинов;

- Л-35-6/300, Л-35-8/300, Л-35-12/300 - с блоками экстракции диэтилгликолем (ДЭГ) для извлечения бензола и толуола (сырье 62-105 °С);

- Л-35-11/300, Л-35-11/600 с блоками экстракции ДЭГ и триэтиленгликоль (ТЭГ) с извлечением ксилолов (сырье 105-140 °С) и катализатора.

Установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора. Установки этого типа в настоящее время получили наибольшее распространение среди процессов каталитического риформинга бензинов. Они рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение года и более. Окислительная регенерация катализатора производится одновременно во всех реакторах. Общая длительность простоев установок со стационарным слоем катализатора составляет 20 - 40 суток в год, включая цикл регенерации и ремонт оборуд. Сырье установок подвергается предварительной глубокой гидроочистки от сернистых, азотистых и других соединений, а в случае переработки бензинов вторичных процессов - гидрированию алкенов.

Установки каталитического риформинга всех типов включают следующие блоки:

гидроочистка сырья,

очистка водородсодержащего газа,

реакторный,

сепарации газа,

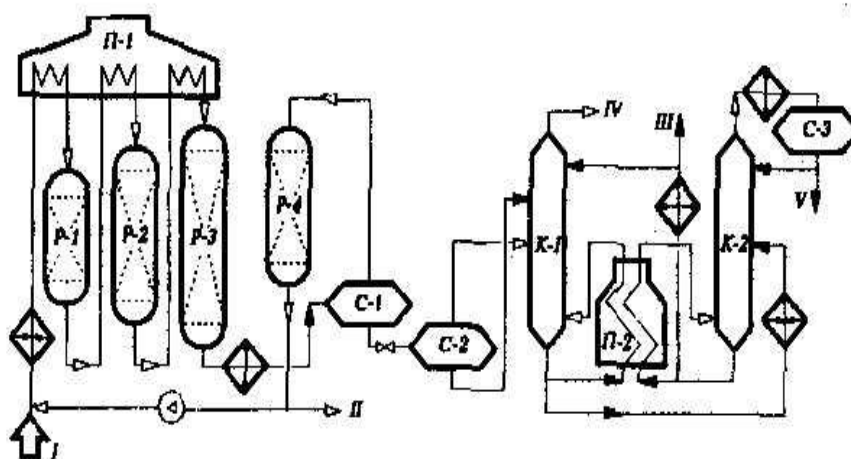
стабилизации катализата.

Принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга (без блока ГО сырья) со стационарным слоем катализатора

Гидроочищенное и осушенное сырье смешивают с циркулирующим ВСГ, подогревают в ТО, затем в секции печи П1 и подают в реактор Р1. На установке имеется 3-4 адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждают в ТО и холодильнике до 20 - 40 °С и направляют в сепаратор высокого давления С1 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере Р4 подают на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводят на блок предварительной гидроочистки бензина и передают другим потребителям водорода. Нестабильный катализат из С1 подают в сепаратор низкого давления С2, где от него отделяют легкие углеводороды. Выделившиеся в сепараторе С2

газовую и жидкую фазы направляют во фракционирующий абсорбер К1. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин). Низ абсорбера подогревают горячей струей через печь П2. В абсорбере при давлении 1,4 МПа и температуры в низу 165 и вверху 40 °С отделяют сухой газ. Нестабильный катализат, выводимый с низа К1, после подогрева в ТО подают в колонну стабилизации К2. Тепло в низ К2 подводят циркуляцией и подогревом в печи П1 части стабильного конденсата. Головную фракцию стабилизации после конденсации и охлаждения направляют в приемник С3, откуда частично возвращают в К2 на орошение, а избыток выводят с установки.

Часть стабильного катализата после охлаждения в ТО подают во фракционирующий абсорбер К1, а балансовый его избыток выводят с установки.



I – гидроочищенное сырьё; II – ВСГ; III – стабильный катализат; IV – сухой газ; V – головная фракция.

Рисунок 21– Принципиальная технологическая схема установки КР со стационарным слоем катализатора

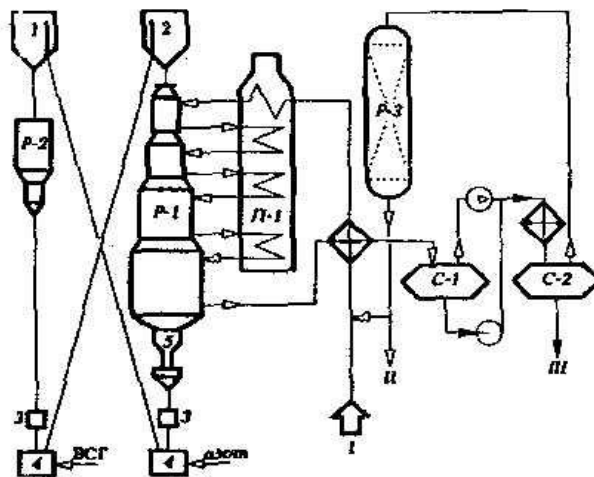
Основными реакционными аппаратами установок (или секций) каталитического риформинга с периодической регенерацией катализатора являются адиабатические реакторы шахтного типа со стационарным слоем катализатора. На установках раннего поколения применялись реакторы аксиального типа с нисходящим или восходящим потоком реакционной смеси. На современных высокопроизводительных установках применяются реакторы только с радиальным движением потоков преимущественно от периферии к центру.

Радиальные реакторы обеспечивают значительно меньшее гидравлическое сопротивление, по сравнению с аксиальным реактором.

Установки КР с непрерывной регенерацией катализатора



4 реактора риформинга (P1) располагают друг над другом и связывают между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реактора четвертой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом его подают в бункер накопленного катализатора узла регенерации.



1 - бункер закакованного катализатора; 2 - бункер регенерированного катализатора; 3 - шлюз; 4 - дозатор; 5 - разгрузочное устройство; I - гидроочищенное сырьё; II - ВСГ; III - риформат на стабилизацию.

Рисунок 22 – Принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга с непрпрывной регенерацией катализатора

Регенератор (P2) представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на 3 технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода менее 1 % производят выжиг кокса, в средней при содержании кислорода 10 – 20 % и подаче хлорорганического соединений - окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливают в токе сухого воздуха. Разобшение зон - гидравлическое.

Катализатор проходит все зоны под действием силы тяжести. Из регенератора через систему шлюзов-затворов катализатор поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и водородосодержащим газом его подают в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс каталитического риформинга проводят при пониженном давлении (0,9 - 0,4 МПа), на установках каталитического риформинга с непрерывной

регенерацией катализатора (КР НРК) применяют систему операции ВСГ: катализат после реакторов и сырьевого ТО подают в сепаратор низкого давления С1. Выделившиеся в нем газовую и жидкую фазы соответственно компрессором и насосом направляют в сепаратор высокого давления С2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода. Стабилизацию нестабильного катализата осуществляют по схеме, аналогичной схемы регенерации со стационарным слоем катализатора.

На установках со стационарным слоем катализатора при снижении давления с 3,0 до 1,5 МПа выход катализата с ОЧИМ 95 увеличился с 74,4 до 84,9 %, а выход водорода - с 1,0 до 1,9 %. На установке КР НРК при давлении 0,8 МПа выход катализата с ОЧИМ 100 достигает 83,5, а выход водорода - 2,8 %.

Таблица 20 - Выход продуктов на различных установках риформинга

Показатель	Л-35-11/1000		ЛЧ-35-/1000	ЛФ-35-1/1000
	62-180	85-180	85-180	85-180
Сырьевая фракция, °С				
ОЧИМ бензина	90	95	95	100
Рабочее давление, МПа	3,0	3,0	1,5	0,8
Мощность по сырью, млн т/год	1,0	1,0	1,0	1,0
Выход продуктов, %:				
катализат	77,5	74,4	84,9	83,5
рефлюкс С <sub>3</sub> -С <sub>4</sub>	5,4	5,6	1,0	3,2
Углеводородный газ	10,6	11,6	6,5	0,8
ВСГ	4,5	6,4	7,1	12,5
В т. ч. водород	0,8	1,0	(1,9)	(2,8)
Потери	2,0	2,0	0,5	-

Цеоформинг - неплатиновый риформинг, используемый на некоторых мини-НПЗ, позволяет без применения водорода олучать высокооктановые автомобильные бензины типа АИ 80и АИ 93 из бензиновых фракций (н.к. 140 °С) нефтей и газовых конденсатов без предварительной гидроочистки (с содержанием серы до 1 %). Катализаторы - высококремзменные цеолиты (ИК-28, ИК-30), разработанные институтом катализа СО АН РФ - не содержит благородных и тяжёлых металлов. Одна тонна катализатора позволяет перерабатывать 5-8 тыс. т сырья. Срок его службы - 5-7 тыс. часов.

В цеоформинге протекают основные реакции:

крекинг С - С связей;

Н-перенос с образованием алканов и аренов;

алкелирование изоалканов и аренов алкенами;

изомеризация и дистропорционирование;

гидрогинолиз сернистых соед.

Рабочие параметры:

$t = 350 - 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , давление 0,5 - 1,5 МПа и объемная скорость 1 - 2 ч<sup>-1</sup>.

Выход бензина: АИ 80 – 82 - 85 % или АИ 93 – 62 - 65 %.

Состав высокооктанового бензина: алкены < 5%, арены 20 - 25 и 50 – 55 %, изоалкены и цикланы 60 - 70 и 40 – 50 % соответственно АИ 80 и АИ 93, сера - 0,05 %.

Цикл безрегенерационной работы реактора составляет 10 суток.

Контрольные вопросы

1. Назначение процессов каталитического риформинга.
2. Какова роль водорода в процессах каталитического риформинга?
3. Химизм и термодинамика процесса каталитического риформинга.
4. Состав катализаторов риформинга.
5. Промоторы катализаторов каталитического риформинга. С какой целью производится хлорирование катализаторов риформинга?
6. Почему сырьё каталитического риформинга подвергают глубокой гидроочистке и осушке?
7. Влияние технологических параметров на качество риформата.
8. Влияние фракционного состава сырья на выход риформата.
9. Распределение объёма катализатора по реакторам.
10. Принципиальная схема установки со стационарным слоем катализатора.
11. Принципиальная схема установки с непрерывной регенерацией катализатора.

#### **Тема 4.5.3 Каталитическая изомеризация лёгких алканов**

Целевым назначением процессов КИЗ в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автомобильных бензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука.

Высокая эффективность КИЗ заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти - фракции н.к. - 62<sup>0</sup>С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном н-пентаны и н-гексаны. Это сырьё (а также фракции С<sub>5</sub> и С<sub>6</sub>, получаемые с ГФУ) изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов.

Высокие детонационная стойкость и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов С<sub>5</sub> и С<sub>6</sub> обуславливают их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автомобильных бензинов. Значение КИЗ особенно возросло в последние годы в связи с потребностью производства высокооктановых бензинов с ограниченным содержанием аренов и бензола.

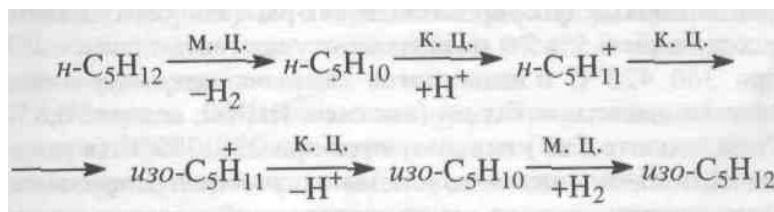
Теоретические основы

Реакции изомеризации алканов являются обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6 - 8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры: низкие температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров (преимущественно диметилпроизводных) и получению, следовательно, изомеризата с более высокими октановыми числами. При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле n-алкана.

Таблица 21 - Состав (% моль) равновесных смесей алканов C<sub>4</sub> - C<sub>5</sub>

Углеводород	27 °С	127 °С	227 °С	327 °С	527 °С
C <sub>4</sub> :	19,0	35,0	46,0	54,0	61,0
n - бутан	87	65,0	56,0	46,0	39,0
изобутан					
n-пентан	3,0	12,0	18,0	25,0	31,0
метилбутан	44,0	65,0	69,0	67,0	63,0
диметилпропан	53,0	23,0	13,0	9,0	6,0
n-гексэ́н	2,0	7,0	11,0	19,0	25,0
метилпентаны	9,0	23,0	37,0	42,0	46,0
диметилбутаны	89,0	70,0	52,0	39,0	29,0
в т.ч. ДМБ	84,0	61,0	41,0	29,0	20,0

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидро-гидрирующей и кислотной активностями, изомеризация протекает по следующей схеме:



Вначале происходит дегидрирование n-алкана на металлических центрах катализатора. Образовавшийся алкен на кислотном центре превращается в карбений-ион, который легко изомеризуется. Изомерные карбоний-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие алкены, которые затем гидрируются на металлических центрах катализаторов изомеризации.

Активные центры, как металлические, так и кислотные, в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора.

Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводят под повышенным давлением при циркуляции ВСГ.

В современных бифункциональных катализаторах КИЗ n-алканов в качестве металлических 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 (отечественные ИП-62 с содержанием 0,5 % Pt) позволяют осуществить процесс изомеризации при 360 - 420 °С и называются высокотемпературными.

Металл-цеолитные катализаторы (отечественные ИЦК-2, содержащие 0,8 % Pt на цеолите СаУ) используются при 230 – 380 °С (в зависимости от типа цеолита) и названы среднетемпературными.

Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором (такие как НИП-66, НИП-74 и платиносодержащие сульфатированные оксиды (Zr, Al)), применяются при 120 - 150 °С и названы низкотемпературными.

Наибольшее распространение в современной нефтепереработке получают низкотемпературные процессы КИЗ n-алканов C<sub>4</sub>- C<sub>6</sub> на основе алюмоплатиновых катализаторов, промотированных хлором, которые вытесняют ранее построенные высоко- и средне- температурные процессы.

Таблица 22 – Сравнительная характеристика различных типов катализаторов изомеризации

Наименование	Фторированные катализаторы	Цеолитные катализаторы	Хлорированные катализаторы	Сульфированные оксиды		
				СИ-2	Аналоги СИ-2	
Глубина изомеризации C <sub>5</sub> , %	50-52	54-62	65-75	70-75	68-72	
Глубина изомеризации C <sub>6</sub> , %	1-2	12-16	24-28	28-34	20-27	
Выход C <sub>5+</sub> , % масс.	95-97	95-97	98	98	95-97	
Допустимое содержание в сырье, ppm	- S	до 100	до 10	<0,5	1-5	1
	- N	1-3	1	<0,1	1-2	1
	- H <sub>2</sub> O	до 100	до 20	<0,1	до 20 (50)	10-20
ОЧИМ изокомпонента* , пункты	- «за проход»	70-72	76-78	82-84	83-85	81-83
	- с рециклом	73-75	78-81	84-85	85-86	84-85
	n-C <sub>5</sub>	-	81-83	86-88	87-88	86-87
	- с рециклом i-C <sub>6</sub>	-	83-85	90-91	90-92	89-90
Относительные эксплуатационные затраты*	- «за проход»	1,5	1,2	1,1	1,0	1,1
	- с рециклом с низкооктановых гексанов	нет данных	5	3,3	3	3,6
Относительные капитальные	- «за проход»	1,6	1,2	1,3	1,0	1,4
	- с рециклом с	нет данных	4,0	2,0	1,5	2,2

затраты процесса*	низкооктанов ых гексанов					
----------------------	-----------------------------	--	--	--	--	--

\* для сырья с 40 % пентанов

Основные параметры процесса

Температура. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких газов. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается.

Давление. Хотя давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации n-алканов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса.

Данные о влиянии давления на изомеризацию n-гексана при мольном соотношении  $H_2:C_6H_{14} = 4:1$  и постоянном времени контакта приведены ниже:

Давление, МПа 0,63 2,2 2,2 4,9 4,9

Температура, t °С 316 316 344 318 345

Степень превращения, % мольн. 60,7 32,0 65,6 14,5 33,5

Выход изогексанов, % мольн. 49,8 31,3 59,2 13,1 31,0

Селективность 0,82 0,98 0,90 0,91 0,93

Повышение давления при прочих равных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, т.к. при этом коксообразование практически не меняется.

Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8 – 11 °С.

Установки каталитической изомеризации (КИЗ) пентан - гексановой

В современной мировой нефтепереработке распространение получили модели процессов изомеризации:

- 1) однопроходные, состоящие из двух параллельно работающих реакторов и колонны стабилизации (например, в ОАО НУНПЗ);
- 2) с рециркуляцией непревращенных n-пентанов;
- 3) с рециркуляцией непревращенных n-гексанов (например, в ОАО «Комсомольский НПЗ», ОАО «Уфа-нефтехим», ОАО «КиришНПЗ»).

фракции бензинов.

Поскольку степень превращения  $C_5 - C_6$  – алканов на высокотемпературном катализаторе типа ИП-66 составляет около 55 %, изомеризацию на промышленных установках осуществляют с ректификацией смеси и циркуляцией непревращённого сырья. Исходное сырьё изомеризации подвергают предварительной гидроочистке и осушке. Установка изомеризации состоит из двух блоков: ректификации и изомеризации.

В блоке ректификации производится выделение изомеров из смеси исходного сырья и стабильного изомеризата.

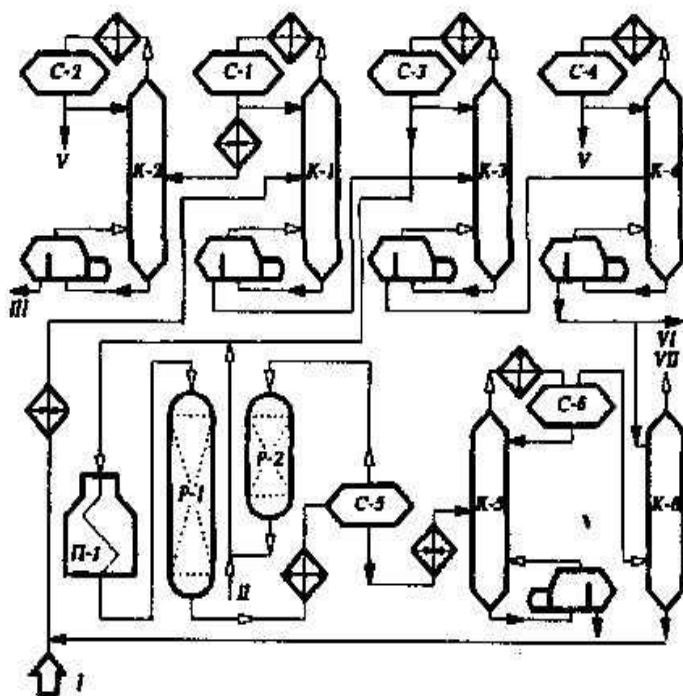
Реакторный блок состоит из двух параллельно работающих секций: в одной осуществляется изомеризация н-пентана, а в другой - н-гексана.

Технологическая схема установки изомеризации

Смесь исходного сырья, рециркулирующего стабильного изомеризата и тощего абсорбента поступает на разделение после подогрева в теплообменниках в колонну К1. Из этой колонны сверху отбирается изопентановая фракция, подвергающая дальнейшей ректификации в бутановой колонне К2, где происходит отделение целевого изо-пентана от бутанов. Нижний продукт этой колонны направляется на фракционирование в изогексановую колонну К4, с верха которой отбирается второй целевой продукт процесса – изогексан.

Отбираемая с верха К3 пентановая фракция, содержащая около 91 % масс. н-пентана, смешивается с водородосодержащим газом и после нагрева в трубчатой печи П1 до требуемой температуры поступает в реактор изомеризации со стационарным слоем катализатора Р1.

Парогазовая смесь продуктов реакции охлаждается и конденсируется в теплообменниках и холодильниках и поступает в сепаратор С5. Циркулирующий ВСГ из С5 после осушки в адсорбере Р2 компрессором подаётся на смешение с сырьём. Изомеризат после стабилизации в колонне К5 направляется на ректификацию вместе с сырьём. Из газов стабилизации в абсорбере К6 извлекается изопентан подачей части гексановой фракции, отбираемой из К4. Балансовое количество гексановой фракции поступает в аналогичную секцию изомеризации (при низком содержании н-гексана в сырьё его изомеризуют в смеси с н-пентаном).



I – сырьё; II – ВСГ; III – изопентановая фракция; IV – бутановая фракция; V – изогексановая фракция; VI – гексановая фракция на изомеризацию; VII – жирный газ.

Рисунок 23 – Принципиальная технологическая схема установки изомеризации пентанов и гексанов ЛИ – 150В

Температура и давление в колоннах ректификации

Показатель К2 К1 К3 К4

Температура, °С

на входе 55 90 84 84

верха 82 77 74 68

низа 100 110 110 104

Давление, МПа 0,6 0,5 0,3 0,15

Усреднённые параметры и показатели установок изомеризации пентановой фракции (I) и бензиновой фракции н.к. – 62 °С (II)

Условия процесса I II

температура, °С 360 – 430 360 – 440

объёмная скорость сырья, ч<sup>-1</sup> 2 – 2,3 1,6 – 2,0

давление, МПа 3,2 – 3,6 2,8 – 3,0

мольное отношение Н<sub>2</sub>:сырьё (2-3):1 (2-3): 1

Выход изопентана, %

на пропущенный н-пентан 49 – 52,8 48 – 53

на превращённый н-пентан 96,5 97,0



Количество целевых продуктов

содержание изопентана, % 96,5 – 99,5 93 – 99

содержание изогексана, % - 92,2–98,9

ОЧИМ

изопентана 89,5 -

изогексана 78 – 80,5 -

Срок службы катализатора, месяц 13 – 46 14 – 40

Принципиальная схема установки низкотемпературной изомеризации C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> алканов с катализатором на основе платиносодержащего хлорированного оксида алюминия JS-614 А, внедренной на ОАО «Комсомольском НПЗ» производительностью 100 тыс. т/г

Достоинства низкотемпературных катализаторов типа СИ-2 по сравнению с хлорированными:

- по активности и селективности несколько превосходит;
- устойчив к воздействию микропримесей влаги, S и N;
- не требуется блока осушки сырья;
- значительно проще извлечение Pt из отработанных катализаторов;
- примерно в 2 раза ниже стоимость изготовления катализатора.

Установка низкотемпературной изомеризации пентан – гексановой фракции бензина состоит из блоков:

1) подготовка сырья (БПС), где осуществляется фракционирование в ректификационной колонне исходной гидроочищенной фракции н. к. 85 °С бензина с извлечением целевой фракции 30 - 75 °С; реактора ее глубокой гидроочистки на специальном адсорбенте и реактора адсорбционной ее осушки;

2) изомеризация в двух последовательно работающих реакторах при t = 120 - 150 °С, давлении 3 – 3,5 МПа и на катализаторе JS-614А; подаваемый ВСГ подвергается также цеолитной осушке. В поток сырья и ВСГ на входе в реакторы подается тетрахлорэтилен для восполнения убыли хлора в составе катализатора;

3) колонны стабилизации продуктов изомеризации и скруббера, где содержащийся в сухом газе хлористый водород нейтрализуется щелочью;

4) колонны деизогексанизации (ДИГ), где отделяется рециркулят из непревращенного н-C<sub>6</sub> и низкооктанового метилпентана (ОЧИМ = 73 - 74).

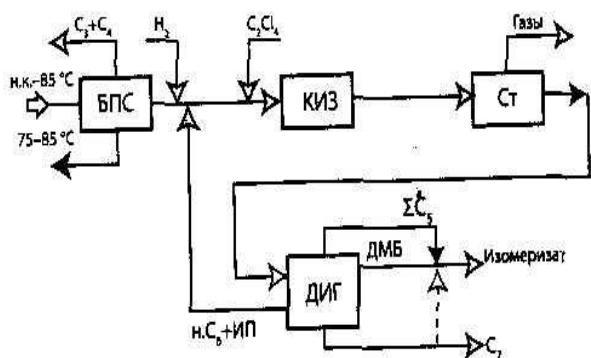


Рисунок 24 - Принципиальная блок-схема низкотемпературной изомеризации пентан - гексановой фракции бензина

Расход  $H_2$  в процессе невелик:  $\approx 0,1 - 0,3$  % масс. на сырьё. Изомеризат, состоящий из суммы  $C_5$  и диметилбутана, имеет ОЧИМ равный 88. Выход изомеризата составляет 97 % масс.

Себестоимость изомеризата примерно в 3 раза ниже, чем у алкилатов. Причем процесс имеет более обширную и надежную сырьевую базу, чем алкелирование.

#### Контрольные вопросы

1. Целевое назначение и значение процессов каталитической изомеризации нормальных пентанов и гексанов.
2. Требования к катализаторам изомеризации и их состав.
3. Влияние технологических параметров на глубину изомеризации алканов.
4. Принципиальная технологическая схема установки каталитической изомеризации пентанов и гексанов.
5. Технологический режим и материальный баланс установки каталитической изомеризации пентанов и гексанов.

#### Тема 4.5.4 Гидроочистка нефтяных фракций

Теоретические основы гидрокаталитических процессов облагораживания нефтяного сырья

Веской причиной интенсивного развития гидрокаталитических процессов в послевоенной нефтепереработке нашей страны и мира явилось непрерывное увеличение в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей при одновременном ужесточении экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов.

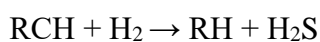
Цели процессов гидрокаталитических процессов весьма разнообразны. Моторные топлива подвергаются гидроочистке с целью удаления гетероорганические соединения серы, азота, кислорода, мышьяка, галогенов, металлов и гидрирования алкенов, тем самым улучшения их эксплуатационные характеристик. В частности, гидроочистка позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков,

уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду. Глубокую гидроочистку бензиновых фракций проводят для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями. В результате гидроочистки вакуумного газойля - сырья каталитического крекинга - повышаются выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.

Химизм, термодинамика и кинетика гидроинолиза гетероорганических соединений сырья.

Гидроинолиз гетероорганических соединений в процессах гидроочистки происходит в результате разрыва связей C-S, C-N, C-O и насыщения водородом образующихся гетероатомов и двойной связи у углеводородной части молекул нефтяного сырья. При этом сера, азот и кислород выделяются в виде  $H_2S$ ,  $NH_3$ , и  $H_2O$ . Содержащиеся в сырье непредельные углеводороды гидрируются до предельных алканов. В зависимости от условий процессов возможны частичное гидрирование и гидрокрекинг полициклических ароматических и смолисто - асфаль-теновых углеводородов. Металлорганические соединения сырья разрушаются, и выделяющиеся металлы отлагаются на катализаторе.

Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:



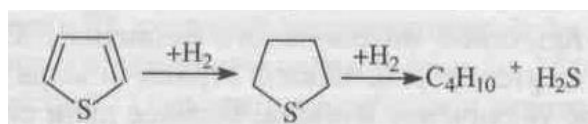
Сульфиды гидрируются через образование меркаптанов:



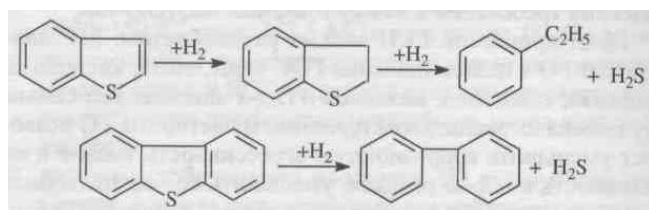
Дисульфиды гидрируются аналогично:



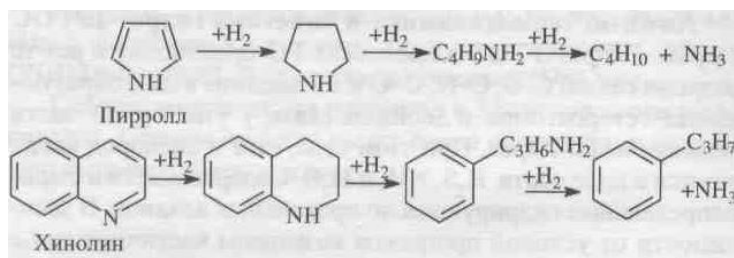
Циклические сульфиды, например тиофан и тиофен, гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов:



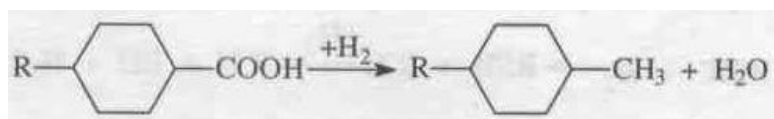
Бенз- и дибензтиофены гидрируются по схеме:



Азот в нефтяном сырье находится преимущественно в гетероциклах в виде производных пиррола и пиридина. Гидрирование их протекает в общем аналогично гидрированию сульфидов:



Кислород в топливных фракциях может быть представлен соединениями типа спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых кислот. В газойлевых фракциях и нефтяных остатках кислород находится в основном в мостиковых связях и в циклах полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых соединений нефти. При гидрировании кислородсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:



Реакции гидроинолиза всех гетероорганических соединений являются термодинамически низкотемпературными. Давление не оказывает влияния на равновесие газофазных реакций или благоприятствует образованию продуктов гидроинолиза. С повышением температуры константы равновесия реакций гидроинолиза уменьшаются, особенно для тиофена и его производных, но в интервале температур, представляющем практический интерес, равновесие реакции практически нацело смещено вправо для всех гетероорганических соединений, кроме тиофенов, для которых термодинамические ограничения все же ощутимы, и их гидрирование проводят при пониженных температурах на высокоактивных катализаторах.

Катализаторы гидрогенизационных процессов и механизм их действия

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, компоненты:

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;
- 3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидрогидрирующие свойства, но не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему

действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах.

Молибден, вольфрам и их оксиды являются п-полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомологическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd. Сульфиды же Mo и W являются р-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обуславливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности расщепление C-S, C-N и C-O связей в гетероорганических соединениях.

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает их смесям и сплавам бифункциональные свойства - способность осуществлять одновременно и гомолитические и гетеролитические реакции и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер.

Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают катализаторам на их основе дополнительных каталитических свойств.

Носители, обладающие кислотными свойствами, как, например, синтетические аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний- и цирконийселикаты, фосфаты, придают катализаторам дополнительно изомеризирующие и расщепляющие (крекирующие) свойства. Поэтому катализаторы гидроочистки высококипящих и остаточных нефтяных фракций, особенно гидрокрекинга, изготавливают с использованием кислотно-активных носителей. Такие катализаторы содержат металлы VI и VIII групп, являются по существу поли-функциональными.

В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденосиликатные (АНМС) катализаторы. В процессах глубокого гидрирования азотсодержащих и ароматических соединений алканов и масляных фракций применяют алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ или АКВ). В последние годы распространение получают цеолитсодержащие катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга.

АКМ и АНМ катализаторы гидроочистки содержат 2 – 4 % масс. Со или Ni и 9 – 15 % масс. MoO<sub>3</sub> на активном  $\gamma$ -оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвергают сульфидированию (осернению) в токе H<sub>2</sub>S и H<sub>2</sub>, при этом их каталитическая активность существенно возрастает.

Активность АКМ и АНМ катализаторов зависит как от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов (Со + Мо или Ni + Мо), так и от отношения Со/Со + Мо и Ni / Ni + Мо. У большинства марок зарубежных катализаторов гидроочистки суммарное содержание гидрирующих компонентов составляет 16 – 21 % масс., а отношение Со(Ni) / Со(Ni) + Мо колеблется в пределах 0,17 - 0,28. У отечественных катализаторов АКМ, АНМ и АНМС эти показатели составляют соответственно 16 и 0,52.

АКМ катализатор высокоактивен в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений и обладает достаточно высокой термостойкостью. Он достаточно активен в реакциях гидрирования алкенов, азотистых и кислородосодержащих соединений сырья и применим для гидроочистки всех топливных фракций нефти. Однако большой дефицит кобальта ограничивает его распространение.

АНМ катализатор, по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования аренов и азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. Однако у него несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности.

АНМС катализатор имеет тот же состав гидрирующих компонентов, что и АНМ. Изготавливается добавлением к носителю ( $\gamma$ -оксиду алюминия) 5 - 7 % масс. диоксида кремния. При этом увеличивается его механическая прочность и термостойкость, незначительно улучшается гидрирующая активность.

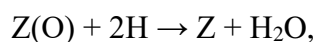
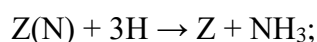
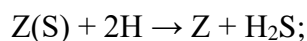
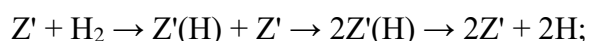
Катализаторы ГО-30-70 и ГО-117 отличаются от вышерассмотренных большим содержанием гидрирующих компонентов (до 28 % масс.), несколько большей каталитической активностью и повышенной механической прочностью.

Катализаторы GS-I68ш и ГК-35 промотированы введением в состав их носителей соответственно алюмосиликата и цеолита типа Y и потому обладают повышенной расщепляющей активностью; могут использоваться для гидроочистки дизельных и газойлевых фракций, а также гидрокрекинга дистиллятного сырья.

Катализатор ГКД-202 отличается от ГК-35 меньшим содержанием гидрирующих металлов (18 % масс.); изготавливается с использованием в качестве носителя алюмосиликата с добавкой цеолита; обладает наилучшими показателями по механической прочности, межрегенерационному пробегу и сроку службы катализатора; по активности в реакциях обессеривания находится на уровне катализаторов АКМ и АНМ. Этот

катализатор является базовым для процессов гидроочистки реактивных и дизельных фракций - сырья процессов цеолитной депарафинизации.

Реакции гидрогенолиза гетсроатомных углеводородов на АКМ и АНМ катализаторах протекают многостадийно через хемосорбцию реактантов на активных центрах. При этом на кобальте (никеле) осуществляются активация  $H_2$  и, а на молибдене протекают сульфирование (осернение), азотирование и окисление с образованием поверхностных соединений  $Mo(S)$ ,  $Mo(N)$  и  $Mo(O)$ , которые под действием активированного водорода подвергаются десульфированию (обессериванию), деазотированию и восстановлению:



где  $Z'$  и  $Z$  — соответственно активные центры  $Co$  ( $Ni$ ) и  $Mo$ .

При установившемся режиме в процессе достигается стационарное состояние по поверхностным концентрациям  $\sigma_S$ ,  $\sigma_N$ ,  $\sigma_O$  в зависимости от прочности связей  $C-S$ ,  $C-N$  и  $C-O$ , активности катализатора и параметров гидрогенолиза. Активные центры  $Co$  ( $Ni$ ) при избытке водорода полностью заняты активированным водородом (отсюда серостойкость катализаторов и кажущийся нулевой порядок суммарной реакции по водороду).

Таблица 23 – Характеристика отечественных катализаторов гидроочистки дистиллятных фракций

Показатель	АК М	АН М	АНС М	ГО-30-70	ГКД-202	ГК- 35	ГО- 117	ГС-168ш
Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	680	680	680	750	650	800	830	750
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	120	120	120	220	230	207	-	-
Содержание, % масс.	4,0	0	0	0	0,4	0	0	0
$CoC_{>}$	0	4,0	4,0	4,0-5,0	5,0	7,0-	7,0	3,5
$NiO_{>}$	120	12,0	12,0	17,0-19,0	13,0	8,5	21,0	14,5
$MoO_3_{>}$	0,16	0,16	0,16	0,25	-	18-19	0,16	-
$Fe_2O_3_{>}$	0,08	0,08	0,08	0,1	0,4	-	0,08	-
Носитель	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$Al_2O_3$	алюмосиликат+цеолит	0,4	$Al_2O_3$	алюмосиликат
Диаметр гранул,	$O_3$	$O_3$	+ $SiO_2$	4-5	олигосиликат	цеолит	3	кат
	4-5	4-5	4-6	1,2	1,2-2,2	ит	4,0	3-5
	1,1	1,1	1,2	-	2,2	3,5	1,8	1,9
	95	95	95	11	92	1,8	-	-
	11	11	11	48	22-24	85	11	22

мм Индекс прочности, кг/мм Относительная активность по обессериванию, усл.ед., > Межрегенерацион ный период, мес. Общий срок службы, мес.	36	36	36		48-60	11-20 48	48	36-48
Очищаемая фракция	топливные		бензинов ая		дизельная		вакуумный газойль	

#### Основы управления гидрогенизационными процессами

Сырьем процессов гидроочистки являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль и смазочные масла, содержащие серу, азот и алкены.

Содержание гетероатомных углеводородов в сырье колеблется весьма значительно в зависимости от фракционного и химического составов дистиллятов. По мере утяжеления сырья увеличивается не только общее содержание, но и доля наиболее термостабильных в отношении гидрогенолиза гетероорганических соединений.

Таблица 24 - Содержание серы, азота, металлов и коксуемость во фракциях товарной смеси западно - сибирских нефтей

Фракция	Предел температуры кипения, °С	Содержание в сырье, % масс.			Коксуемость, % масс.
		S	N	металлы, 1/млн.	
Бензиновая	85 - 180	0,05	следы	-	-
Керосиновая	140 - 240	0,1	0,003	-	-
Дизельная	180 - 350	1,3	0,01	-	-
Вакуумная	350 - 500	1,6	0,11	0,3	0,3
	350 - 540	4,8	0,14	0,8	0,8

В то же время требования к содержанию гетеропримесей в гидрогенизатах снижаются по мере утяжеления сырья. Так, допустимое содержание серы в гидроочищенном бензине - сырье установок каталитического риформинга - 1 млн.<sup>-1</sup>, в реактивном топливе и дизельном топливе оно не должно превышать соответственно 0,05 и 0,2 %, а в вакуумном дистилляте - 0,3 %.

Расход водорода на гидроочистку также зависит от содержания гетеропримесей в сырье и его происхождения.

Объемная скорость сырья, температура и давление влияют на скорость и глубину гидрогенолиза гетеропримесей в газофазных процессах гидроочистки топливных фракций



в полном соответствии с химической кинетикой. Требуемая применительно к дизельным топливам глубина гидроочистки 90 – 93 % достигается при объемной скорости 4 ч<sup>-1</sup>, давление 4 МПа и температура 350 – 380 °С. При температуре >420 °С из-за ускорения реакций гидрокрекинга возрастает выход газов и легких углеводородов, увеличиваются коксообразование и расход водорода. Для каждого вида сырья и катализатора существует свой оптимальный интервал режимных параметров.

Таблица 25 - Усредненные показатели работы современных промышленных установок гидроочистки различных видов сырья

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

Сырье, выкипающее при температуре выше 350 °С, находится при гидроочистке в основном в жидкой фазе, и повышение давления увеличивает скорость реакций более значительно, ускоряя транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора. Из-за удорожания оборудования увеличение давления ограничивают в пределах до 7 - 8 МПа.

Парциальное давление водорода и кратность циркуляции ВСГ. При повышении общего давления процесса растет парциальное давление водорода. На этот параметр влияет и кратность циркуляции ВСГ, и концентрация в нем водорода, составляющая в промышленных условиях от 60 до 90 % об. Чем больше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции. Так,  $K_{\text{всг}} = 450 \text{ м}^3/\text{м}^3$  с концентрацией водорода 60 % об. будет эквивалентна  $K_{\text{всг}} = 300 \text{ м}^3/\text{м}^3$  с концентрацией водорода 90 % об. Кратность циркуляции ВСГ в зависимости от качества сырья изменяется в пределах от 150 до 1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, при этом повышенную  $K_{\text{всг}}$  применяют для утяжеленного сырья.

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

Хотя реакции гидрогенолиза гетероорганических соединений экзотермичны, процессы гидроочистки топливных фракций проводят обычно в адиабатическом реакторе без отвода тепла реакций, поскольку температурный градиент обычно не превышает 10 °С. В реакторах установок гидроочистки и гидрокрекинга высококипящих фракций с повышенным содержанием гетеропримесей предусматривается отвод тепла реакций подачей охлажденного ВСГ через распределительные устройства между слоями катализатора.

#### Регенерация катализатора

В процессе эксплуатации катализатор постепенно теряет свою активность в результате закоксовывания и отложения на его поверхности металлов сырья. Для восстановления первоначальной активности катализатор подвергают регенерации окислительным выжигом кокса. В зависимости от состава катализатора применяют газовоздушный или паровоздушный способ регенерации. Цолиитсодержащие катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга нельзя подвергать паровоздушной регенерации.

Газовоздушную регенерацию обычно проводят смесью инертного газа с воздухом при температуре до 530 °С. При этом регенерируемый катализатор ускоряет реакции горения кокса.

Паровоздушную регенерацию проводят смесью, нагретой в печи до температуры начала выжига кокса. Смесью поступает в реактор, где происходит послойный выжиг кокса, после чего газы сбрасывают в дымовую трубу.

#### Технология процессов гидрооблагораживания дистиллятных фракций

Промышленные установки гидроочистки нефтяного сырья включают блоки: реакторный, сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ, очистки ВСГ от сероводорода, стабилизации гидрогенизата, компрессорный.

Установки гидрокрекинга имеют дополнительно фракционирующую колонну.

Установки имеют много общего по аппаратурному оформлению и схемам реакторных блоков, различаются по мощности, размерам аппаратов, технологическому режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гидрогенизатов.

Установки предварительной гидроочистки бензинов - сырья каталитического риформинга - различаются также вариантом подачи ВСГ: с циркуляцией или без циркуляции - «на проток». Схему подачи ВСГ «на проток» применяют только на комбинированных установках гидроочистки и каталитического риформинга (со стационарным слоем катализатора и проводимого под повышенным давлением водорода) прямогонных бензинов с пониженным содержанием сернистых соединений (< 0,1 %

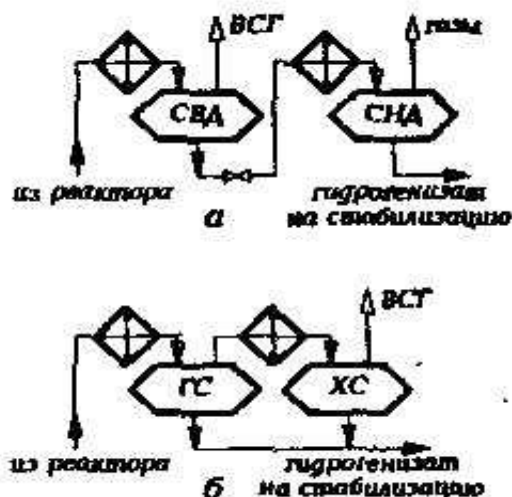
масс.). Такая схема предусматривает «жесткую связь» по водороду между каталитическим риформингом и гидроочисткой, а весь ВСГ каталитического риформинга под давлением процесса подают в реакторы гидроочистки. Схема удобна в эксплуатации и более проста по аппаратурному оформлению.

На всех остальных типах установок применяется только циркуляционная схема подачи ВСГ. В схеме с циркуляцией ВСГ легко поддерживать постоянное соотношение водород: сырье. Наличие циркуляционного компрессора позволяет в зависимости от качества катализатора и сырья, концентрации водорода в ВСГ регулировать требуемую кратность циркуляции ВСГ, дает возможность проводить газоздушную регенерацию катализаторов.

На промышленных установках гидроочистки применяют 2 способа сепарации ВСГ из газопродуктовой смеси: холодная (низкотемпературная) и горячая (высокотемпературная).

Холодная сепарация ВСГ применяется на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фракций заключается в охлаждении газопродуктовой смеси, отходящей из реакторов гидроочистки, сначала в теплообменниках, затем в холодильниках (воздушных и водяных) и выделении ВСГ в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении. В сепараторах низкого давления выделяют низкомолекулярные углеводородные газы.

Горячую сепарацию ВСГ применяют преимущественно на установках гидроочистки высококипящих фракций нефти: дизельного топлива, вакуумного газойля и масляных дистиллятов. Газопродуктовую смесь после частичного охлаждения в теплообменниках подают в горячий сепаратор, выделяемые в нем ВСГ и углеводородные газы охлаждают до низкой температуры в воздушных и водяных холодильниках и далее направляют в холодный сепаратор, где отбирают ВСГ с достаточно высокой концентрацией водорода.



СВД – сепаратор высокого и низкого давления; ГС и ХС – горячий и холодный сепараторы.

Рисунок 25 – Схемы холодной (а) и горячей (б) сепарации ВСГ

Схема холодной сепарации (а) ВСГ, по сравнению с горячей (б), обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основным достоинством варианта горячей сепарации является меньший расход как тепла, так и холода.

Различие в схемах стабилизации гидрогенизаторов (отпаркой водяным паром при низком давлении или подогретым ВСГ при повышенном давлении, с подогревом низа стабилизационной колонны горячей струей через печь или рибойлером (применительно к гидроочистки масляных дистиллятов - с дополнительной разгонкой под вакуумом)) обуславливается фракционным составом сырья, ресурсами ВСГ и водяного пара.

На НПЗ применяют 2 варианта регенерации насыщенного раствора моноэтаноламина: непосредственно на самой установке гидрооблагораживания либо централизованную регенерацию в общезаводском узле.

Основным аппаратом установок гидроочистки является реактор со стационарным слоем катализатора.

Гидроочистка прямогонных бензиновых фракций осуществляют на секциях ГО установок каталитического риформинга или комбинированных установок ЛК-6у.

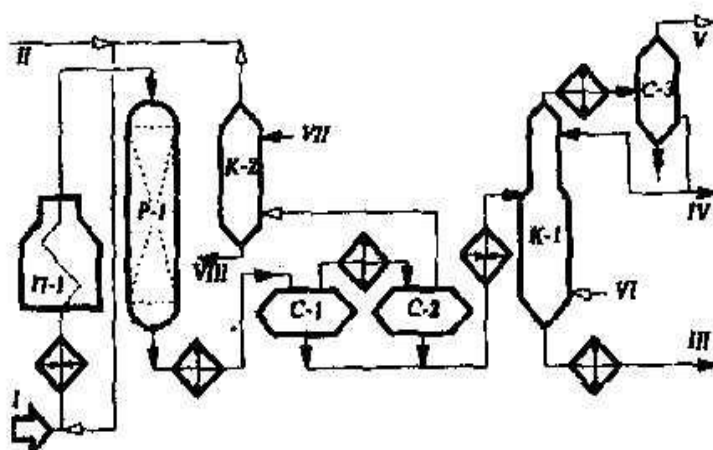
Для гидроочистки реактивных топлив используют специализированные установки типа Л-24-9РТ, а также секции ГО КУ ЛК-6у.

Гидроочистку прямогонных дизельных фракций проводят на установках типа Л-24-6, Л-24-7, ЛЧ-24-7, ЛЧ-24-2000 и секциях ГО КУ ЛК-6у.

Таблица 26 – Основные режимные параметры и показатели промышленных установок гидроочистки дизельного топлива

Показатель	Л-24-6	Л-24-7 ЛЧ-24-7	Секция ГО ЛК-6у	ЛЧ 24- 2000
Мощность по сырью, тыс.т/год	900	1200	2000	2000
проектная	1200-1500	1500-2000	2000	2000
фактическая	2,8-3,7	2,8-4,0	5,2-5,5	5,0
Давление в реакторе, МПа	340-400	340-400	350-400	360-400
Температура, °С	250-300	200-350	350-500	250
Кратность циркуляции ВСГ, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	3-5	3-5	4,3	4,5
Объёмная скорость сырья, ч <sup>-1</sup>	95,3	97,0	95,3	97,0
Выход стабильного гидрогенизата, %	0,6-1,6	0,6-1,6	0,6-1,6	0,8
масс.	0,1-0,2	0,1-0,2	0,12-0,16	0,15
Содержание серы, % масс.	0,4	0,35	0,42	0,4
в сырье	1	2	1	1
в гидрогенизате	биметалл.	футерованный	биметалл.	биметалл.
Расход водорода, % масс.	горячая	холодная	холодная	горячая
Количество потоков	ВСГ	ВСГ	ВП	ВСГ
Тип реактора аксиальный	+	+	-	+
Тип сепарации				
Способ стабилизации				
Наличие секций регенерации МЭА				

Принципиальная технологическая схема установки ГО ДТ ЛЧ-24-2000



I – сырьё; II – свежий ВСГ; III – гидрогенизат; IV – бензин; V – углеводородный газ; VI – отдувочный ВСГ; VII – регенерированный МЭА; VIII – раствор МЭА на регенерацию.

Рисунок 26 – Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000

Циркуляционный ВСГ смешивают с сырьем, смесь нагревают в сырьевых теплообменниках и в П1 до температуры реакции и подают в реактор Р1. После реактора газопродуктовую смесь частично охлаждают в сырьевых ТО (до температуры 210 – 230 °С) и направляют в секцию горячей сепарации ВСГ, состоящую из сепараторов С1 и С2. ВСГ, выводимый из холодного сепаратора С2, после очистки МЭА в абсорбере К2 подают на циркуляцию. Гидрогенизаты горячей и холодных сепараторов смешивают и направляют на стабилизационную колонну К1, где подачей подогретого в П1 отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляют углеводородные газы и отгон (бензин).

Материальный баланс установок ГО бензина (I), керосина (II), дизельного топлива (III) и вакуумного дистиллята - сырья КК (IV)

I II III IV

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

Проблема разработки технологии глубокой гидроочистки дизельного топлива. В последние годы в отечественных НИИ катализаторного профиля и ряде НПЗ осуществляется подготовка и получение дизельных топлив со сверхнизким содержанием серы (до 10 - 50 ppm), удовлетворяющего требованиям стандартам Евро. По технологии эксплуатируемых ныне процессов гидроочистки дизельных топлив эту проблему не удастся решить без разработки специальных катализаторов глубокой гидроочистки даже путем существенного снижения производительности реакторов. Так, ООО «Компания Катахим» разрабатывает катализатор ГГО, позволяющий за счет более глубокого гидрогенолиза термически устойчивых моно- и полициклических сульфидов сырья осуществить производство дизельного топлива с содержанием остаточной серы 10 - 50 ppm. Заслуживает внимания и распространения технология, испытанная на НПЗ ЗАО

«Томар-НК» (Нижнекамск) совместной глубокой гидроочистки и гидродепарафинизация дизельных топлив на катализаторах РК-231 и РК-720 с получением зимних или арктических сортов ДТ со свехнизким содержанием серы.

#### **Гидроочистка вакуумных дистиллятов**

Вакуумные дистилляты являются традиционным сырьем для процессов каталитического и гидрокрекинга. Качество вакуумного газойля определяется глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. Вакуумный газойль 350 - 500 °С практически не содержат металлорганических соединений и асфальтенов, а их коксуемость обычно не превышает 0,2 %. С повышением температуры каталитического крекинга до 540 – 560 °С коксуемость возрастает в 4 - 10 раз, содержание металлов - в 3 - 4 раза, серы - на 20 – 45 %. Влияние содержащихся в сырье металлов, азотистых соединений и серы проявляется в снижении активности работы катализатор за счет отложения кокса и необратимого отравления металлами. Гидроочистка выкуумного газойля 350 – 500 °С не представляет значительных трудностей и проводится в условиях и на оборудовании, аналогичном применяемым для гидроочистки дизельных топлив: давление 4 - 5 МПа, температура 360 –410 °С, объемная скорость подачи сырья 1-1,5 ч<sup>-1</sup>; глубина обессеривания достигается 89– 94 %; содержание азота снижается на 20 – 30 %, металлов - на 75 – 85 %, а коксуемость - на 65–70 %. Гидроочистку тяжёлых дистиллятов деструктивных процессов (коксования, висбрекинга) обычно проводят в смеси с прямогонными дистиллятами в количестве до 30 %.

#### **Процессы гидрооблагораживания нефтяных остатков**

В современной мировой нефтепереработке наиболее актуальной и сложной проблемой является облагораживание (деметаллизация, деасфальтизация и обессеривание) и каталитическая переработка (каталитический крекинг, гидрокрекинг) нефтяных остатков – гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20 – 55 %. Трудности, которые возникают при разработке таковых процессов, связаны не с осуществлением самих химических реакций гидрогенолиза или крекинга, а в основном сопутствующими в каталитических процессах явлением необратимого отравления катализаторов металлорганическими соединениями сырья.

Наиболее важными их показателей качества нефтяных остатков как сырья для каталитических процессов их облагораживания и переработки являются содержание металлов (определяющее степень дезактивации катализатора и его расход) и коксуемость (обуславливающая нагрузку регенераторов каталитического крекинга или расход водорода в гидрогенизационных процессах). Эти показатели были положены в основу

принятой за рубежом классификации остаточных видов сырья для процессов каталитического крекинга. По содержанию металлов и коксуемости в соответствии с этой классификацией нефтяные остатки подразделяются на четыре группы:

Группа	коксуемость, % масс.	содержание металлов г/т (ppm)
I	менее 5	менее 10
II	5-10	10-30
III	10-20	30-150
IV	более 20	более 150

I. Высококачественное сырьё. Его можно перерабатывать без предварительной подготовки на установках ККФ лифт - реакторного типа с пассивацией металлов и отводом тепла в регенераторах.

II. Сырьё среднего качества. Его можно перерабатывать на установках ККФ последних моделей с двухступенчатым регенератором и отводом избытка тепла без предварительной подготовки, но при повешенном расходе металлостойких катализаторов и пассивацией отравляющего действия металлов сырья.

III и IV. Сырьё низкого качества. Каталитическая их переработка требует обязательной предварительной подготовки – деметаллизации и деасфальтизации.

Для переработке мазутов в малосернистое котельное топливо реализуются методы «непрямого гидрообессеривания»:

- вакуумная (или глубоковакуумная) перегонка мазута с последующим гидрообессериванием вакуумного (глубоковакуумного) газойля и смешение последнего с гудроном (содержание серы в котельном топливе 1,4 – 1,8 %);

- вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим обессериванием вакуумно газойля и деасфальтизата и смешение их с остатком деасфальтизации (содержание серы в котельном топливе 0,4 – 1,4 %);

- вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим гидрообессериванием вакуумного газойля и деасфальтизата и их смешением (содержание серы в котельном топливе составит 0,2 – 0,3 %), остаток деасфальтизации подвергается газофикации или отдельной переработки с получением битумов, пеков, связующих, топливноготкокса и т.д.

Для обеспечения глубокой безостаточной переработки нефти необходимы либо прямое гидрообессеривание нефтяных остатков с ограниченным содержанием металлов с использованием нескольких типов катализаторов, или каталитическая переработка с предварительной деметаллизацией и деасфальтизацией гудронов.



Современные зарубежные промышленные установки гидрообессеривания нефтяных остатков различаются между собой в основном схемами реакторных блоков и по этому признаку можно подразделить на следующие варианты:

1) гидрообессеривание в одном многослойном реакторе с использованием в начале процесса крупнопористых металлоёмких катализаторов и затем – катализаторов с высокой гидрообессеривающей активностью;

2) гидрообессеривание в двух- и более ступенчатых реакторах со стационарным слоем катализатора, из которых головной (предварительный) реактор предназначен для деме­таллизации и деасфальтизации сырья на дешёвых металлоёмких (часто нерегенерируемых) катализаторах, а последний (или последние) – для гидрообессеривания деме­таллизированного сырья;

3) гидрообессеривание в реакторе с трёхфазным псевдооживленным слоем катализатора. Псевдооживленный слой позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим регенерирования и поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счёт непрерывного вывода из реактора части катализатора и замены его свежим или регенерированным. Однако из-за существенных недостатков, таких, как большие габариты и масса толстостенных реакторов, работающих под высоким давлением водорода, сложность шлюзовой системы ввода и вывода катализаторов, большие капитальные и эксплуатационные расходы, процессы гидрообессеривания и гидрокрекинга в псевдооживленном слое не получили широкого распространения в нефтепереработке. Из промышленно-освоенных процессов оригинальным, наиболее технологически гибким и достаточно эффективным является процесс гидрообессеривания тяжёлых нефтяных остатков «Хайвал», разработанный Французким институтом нефти (ФИН).

Технологическая схема гидрообессеривания нефтяных остатков

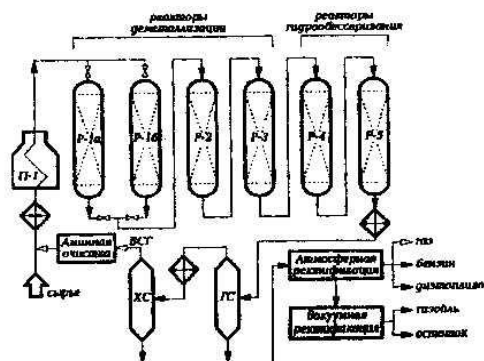


Рисунок 27 – Принципиальная технологическая схема гидрообессеривания нефтяных остатков ФИН

Реакторный блок состоит из поочередно работающих защитных реакторов Р1а и Р1б, двух последовательно работающих основных реакторов Р2 и Р3 глубокой гидродеметаллизации и двух последовательно работающих реакторов гидрообессеривания Р4 и Р5. Защитные реакторы Р2а и Р1б работают в режиме взаимозаменяемости: когда катализатор в работающем реакторе теряет свою демультиплицирующую активность, переключают на другой резервный реактор без остановки установки. Продолжительность непрерывной работы реакторов составляет: защитных – 3-4 месяца, а остальных – 1 год.

Исходное сырьё (мазуты, гудроны) смешивается с ВСГ, реакционная смесь нагревается в печи П1 до требуемой температуры и последовательно проходит защитный и основные реакторы гидродеметаллизации и реакторы гидрообессеривания. Продукты гидрообессеривания подвергаются горячей сепарации в горячем и холодном газосепараторах, далее стабилизации и фракционированию на атмосферных и вакуумных колоннах. В качестве катализатора в процессе используется модифицированный гидрирующими металлами оксид алюминия, обладающий высокой металлоёмкостью (катализатор имеет шероховатую поверхность с порами в форме «ежа»).

#### Контрольные вопросы

1. Химизм гидрогенолиза серу-, азот- и кислородосодержащих гетероорганических соединений нефтяного сырья.
2. Требования к катализаторам к катализаторам гидрогенизационных процессов.
3. Влияние технологических параметров на глубину гидрогенолиз нефтяного сырья.
4. Разновидности промышленных процессов гидрооблагораживания по способу: а) подачи ВСГ; б) сепарации ВСГ. Их достоинства и недостатки.
5. Регенерация катализаторов гидрогенизационных процессов.
6. Регенерация насыщенных растворов этаноламина.
7. Перечислить типы отечественных установок гидрооблагораживания нефтяного сырья.
8. Режимные параметры и материальный баланс установки гидроочистки дизельного топлива.
9. Принципиальная технологическая установка гидроочистки дизельного топлива.
10. Режимные параметры гидрообессеривания вакуумного газойля.

#### **Тема 4.5.5 Гидрокрекинг нефтяного сырья**

В современной нефтепереработке освоены типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1) гидрокрекинг бензиновых фракций с целью получения легких изоалкановых углеводородов, представляющих собой ценное сырье для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к автомобильным бензинам;

2) селективный гидрокрекинг бензинов с целью повышения ОЧ, реактивных топлив и дизельных топлив с целью понижения их температуры застывания;

3) гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций и газойлей каталитического крекинга с целью снижения содержания в них аренов.

4) лёгкий гидрокрекинг вакуумного газойля с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;

5) глубокий гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с целью получения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;

6) гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

Особенности химизма и механизма реакций гидрокрекинга

Гидрокрекинг можно рассматривать как совмещенный процесс, в котором одновременно осуществляются реакции как гидрогенолиза (т. е. разрыв связей C-S, C-N и C-O) и дегидрования-гидрирования, так и крекинга (т. е. разрыв связи C-C). Но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по сравнению с исходным сырьем, очищенных от гетероатомов, не содержащих алкенов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге.

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

В основе каталитических процессов гидрокрекинга нефтяного сырья лежат реакции:

- гидрогенолиза гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и гидрирования аренов и алкенов (т. е. все те реакции, которые протекают при гидроочистке);

- крекинга алкановых и циклановых углеводородов, dealкелирования циклических структур и изомеризации образующихся низкомолекулярных алканов.

Реакции ароматизации и поликонденсации до кокса, протекающие при каталитическом крекинге, в процессах гидрокрекинга, проводимых при высоком давлении водорода и пониженных температурах, сильно заторможены из-за термодинамических ограничений и гидрирования коксогенов посредством водорода.

Гидрогенолиз серуорганических соединений, азотоорганических соединений и кислородоорганических соединений протекает по механизму так же, как в процессах гидроочистки, и завершается образованием сероводорода, аммиака, воды и соответствующих углеводов.

Гидрирование аренов осуществляется последовательным насыщением ароматических колец с возможным сопутствующим разрывом образующихся нафтеновых колец и деалкелированием.

Гидрокрекинг высокомолекулярных алканов на катализаторах с высокой кислотной активностью осуществляется по карбоний-ионному механизму преимущественно с разрывом в средней части с наименьшей энергией связи C-C. Как и при каталитическом крекинге, вначале на металлических центрах катализатора происходит дегидрирование алканов с образованием алкенов. Затем алкены на кислотных центрах легко превращаются в карбокатионы и инициируют цепной карбоний-ионный процесс. Скорость гидрокрекинга при этом также возрастает с увеличением молекулярной массы алканов. Алканы с третичными углеродными атомами подвергаются крекингу со значительно большей скоростью, чем н-алканы. Так как распад карбоний-ионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее 3 атомов углерода, сильно эндотермичен, при гидрокрекинге почти не образуются метан и этан и высок выход изобутана и изопентанов (больше равновесного). На катализаторах с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностями происходит интенсивное насыщение карбоний-ионов, в результате образуются алканы с большим числом атомов углерода в молекуле, но менее изомеризованные, чем на катализаторах с высокой кислотностью.

Основные отличия гидрокрекинга от каталитического крекинга заключаются в том, что общая конверсия алканов выше в первом процессе, чем во втором. Это обусловлено легкостью образования алкенов на гидро-дегидрирующих центрах катализаторов гидрокрекинга. В результате наиболее медленная и энергоемкая стадия цепного механизма - инициирование цепи при гидрокрекинге протекает быстрее, чем при каталитическом крекинге без водорода. Катализаторы гидрокрекинга практически не закоксовываются, т. к. алкены подвергаются быстрому гидрированию и не успевают вступать в дальнейшие превращения с образованием продуктов полимеризации и уплотнения.

Циклоалканы с длинными алкильными цепями при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью подвергаются изомеризации и распаду цепей, как алканы. Расщепление кольца происходит в небольшой степени. Интенсивно протекают реакции изомеризации 6-членных в 5-членные циклоалканы. Бициклические циклоалканы превращаются преимущественно в моноциклические алканы с высоким выходом производных циклопентана. На катализаторах с низкой кислотной активностью протекает в основном гидрогенолиз - расщепление кольца с последующим насыщением образовавшегося углеводорода.

### **Катализаторы**

Ассортимент современных катализаторов гидрокрекинга достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса. Обычно они состоят из 3 компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру.

В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галоген.

Гидрирующим компонентом обычно служат те металлы, которые входят в состав катализаторов гидроочистки: металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo или W). Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др.

Функции связующего часто выполняет кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийселикаты.

Сульфиды и оксиды молибдена и вольфрама с промоторами являются бифункциональными катализаторами (с  $\rho$ - и  $p$ -проводимостями): они активны как в реакциях гидрирования-дегидрирования (гомолетических), так и в гетеролитических реакциях гидрогенолиза гетероорганических соединений нефтяного сырья. Однако каталитическая активность Mo и W, обуславливаемая их дырочной проводимостью, недостаточна для разрыва углерод - углеродных связей. Поэтому для осуществления реакций крекинга углеводородов необходимо наличие кислотного компонента. Следовательно, катализаторы процессов гидрокрекинга являются, по существу, минимум трифункциональными, а селективного гидрокрекинга - в тетрафункциональными, если учесть их молекулярно-ситовые свойства. Если кислотный компонент в катализаторах гидрокрекинга представлен цеолитсодержащим алюмосиликатом, следует учесть также

специфические крекирующие свойства составляющих кислотного компонента. Так, на алюмосиликате - крупнопористом носителе - в основном проходят реакции первичного неглубокого крекинга высокомолекулярных углеводородов сырья, в то время как на цеолите - реакции последующего, более глубокого, крекинга- с изомеризацией среднемолекулярных углеводородов. Таким образом, катализаторы гидрокрекинга можно отнести к полифункциональным.

Значительно лучшие результаты гидрокрекинга достигаются при использовании катализаторов с высокой кислотной и оптимальной гидрирующей активностями, достоинства которых применительно к промышленным видам сырья заключаются в следующем:

1. Низок выход алканов  $C_1 - C_3$  и особенно метана и этана.
2. Бутановая фракция содержит 60 - 80 % изобутана.
3. Пентановая и гексановая фракции на 90 – 96 % состоят из изомеров. Циклоалканы  $C_5$  содержат около 90 % метил-циклопентана. В результате легкий бензин (до  $85^\circ C$ ), содержат 80 – 90 % алканов, до 5 % бензола и 10 – 20 % цикланов, имеет достаточно высокие антидетонационные характеристики: ОЧИМ = 85 - 88.
4. Бензины  $C_7$  и выше содержат 40 – 50 % циклоалканов, 0 – 20 % аренов и являются исключительно качественным сырьем каталитического риформинга.
5. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изоалканов и низкого содержания бициклических аренов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.

Дизельные фракции содержат мало аренов и преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана, имеют высокие цетановые числа (ЦЧ) и относительно низкие температуры застывания.

Большое значение уделяется в настоящее время катализаторам на цеолитной основе. Они обладают высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью. Кроме того, они позволяют проводить процесс иногда без предварительной очистки сырья от азотосодержащих соединений. Содержание в сырье до 0,2 % азота практически не влияет на их активность. Повышенная активность катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов обуславливается более высокой концентрацией активных кислотных центров в кристаллической структуре по сравнению с аморфными алюмосиликатными компонентами.

В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют кроме азотистых оснований асфальтены и прежде всего содержащиеся в них металлы, такие как Ni и V. Поэтому гидрокрекинг

сырья, содержащий значительное количество герероорганические соединения и металлоорганические соединения проводят в 2 и более ступени. На первой ступени в основном проходит гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг полициклических аренов (а также демееталлизация). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени облагороженное сырье перерабатывается на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью.

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

В процессе селективного гидрокрекинга в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул алканов. Дегидро-гидрирующие функции в таких катализаторах выполняют те же металлы и соединения, что и в процессах гидроочистки.

Основные параметры процессов гидрокрекинга

Температура. Оптимальный интервал температур для процессов гидрокрекинга – 360 - 440 °С с постепенным повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности катализатора. При более низкой температуре реакции крекинга протекают с малой скоростью, но благоприятен химический состав продуктов: большее содержание циклоалканов и соотношение изоалкан : н-алкан. Превышение температуры ограничивается термодинамическими факторами (реакций гидрирования полициклических аренов) и усилением роли реакций газо- и коксообразования.

Тепловой эффект гидрокрекинга определяется соотношением реакций гидрирования и расщепления. Обычно отрицательный тепловой эффект расщепления перекрывается положительным тепловым эффектом гидрирования. Экзотермический тепловой эффект суммарного процесса тем больше, чем выше глубина гидрокрекинга. Поэтому при его аппаратурном оформлении обычно предусматривается возможность отвода избыточного тепла из зоны реакции во избежание перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным катализатором, последний насыпают несколькими слоями так, чтобы между ними можно было осуществить охлаждение потока (обычно частью холодного ВСГ).

Давление. Установлено, что лимитирующей стадией суммарного процесса гидрокрекинга является гидрирование ненасыщенных соединений сырья, особенно

полициклических аренов. Поэтому катализаторы глубокого гидрокрекинга должны обладать кроме высокой кислотной активности и достаточной гидрирующей активностью.

На скорость реакций гидрирования существенное влияние оказывает фазовое состояние (Г + Ж + Т) реакционной смеси, которое является функцией от давления, температуры, концентрации водорода, глубины конверсии и фракционного состава исходного сырья. На катализаторах гидрирующего типа с повышением давления возрастают скорость реакций и глубина гидрокрекинга. Минимально приемлемое давление тем выше, чем менее активен катализатор и чем тяжелее сырье.

На катализаторах с высокой кислотной и низкой гидрирующей активностью скорость гидрокрекинга сырья зависит от давления более сложно. При невысоких давлениях концентрация водорода на поверхности катализатора мала и часть его кислотных центров не участвует в ионном цикле в результате дезактивации коксом. С другой стороны, при чрезмерном повышении давления возрастает концентрация водорода не только на металлических (гидрирующих), но и кислотных центрах катализатора вследствие спилловера водорода, в результате тормозится стадия инициирования карбокатионного цикла через образование олефинов. Наложение этих двух факторов может привести к максимальной скорости реакций как функции давления. Большинство промышленных установок гидрокрекинга работает под давлением 15 - 17 МПа. Гидрокрекинг прямогонных лёгких газойлей с низким содержанием азота можно проводить при давлении около 7 МПа.

Объемная скорость подачи сырья при гидрокрекинге из-за предпочтительности проведения процесса при минимальных температурах обычно низка (0,2 - 0,5 ч<sup>-1</sup>). При ведении процесса в режиме мягкого гидрокрекинга она выше (до 1 ч<sup>-1</sup>). Для повышения конверсии сырья используют рециркуляцию фракций, выкипающих выше целевого продукта.

Кратность циркуляции ВСГ по отношению к перерабатываемому сырью колеблется в зависимости от назначения процесса в пределах 800 - 2000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

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

Технология гидрокрекинга топливных фракций

Гидрокрекинг бензиновых фракций. Целевое назначение процесса - получение изоалканов C<sub>5</sub> - C<sub>6</sub>, ценного сырья для производства синтетических каучуков. В мировой нефтепереработке процесс не получил широкого распространения (используется около 10



установок), но имеет перспективу развития из-за необходимости переработки низкооктановых рафинатов процессов каталитического риформинга и нефтехимического профиля и бензиновых фракций газовых конденсатов. Его значение должно возрасти при принятии ограничений на содержание аренов в автомобильных бензинах.

Из многочисленных катализаторов, предложенных для этого процесса, промышленное применение получили цеолитсодержащие биметаллические катализаторы, стойкие к каталитическим ядам. В процессе гидрокрекинга бензиновых фракций 85 - 180 °С, проводимого при температуре 350 °С, давлении 4 МПа и объемной скорости сырья 0,5 - 1,5 ч<sup>-1</sup> с рециркуляцией остатка, можно получить 31 % изобутана, 16 изопентанов и 10 изогексанов при незначительном выходе сухого газа (C<sub>1</sub> – C<sub>2</sub>).

Для комплексной переработки низкооктановых бензинов разработан (во ВНИИНП) комбинированный процесс изориформинга представляющий собой комбинацию гидрокрекинга (в начале процесса) и каталитического риформинга продукта гидрокрекинга после отделения изокомпонентов (фракции н. к. - 85 °С). Промышленный катализатор для стадии гидрокрекинга (ГКБ-3М) получают введением в суспензию гидроксида алюминия соединений молибдена, затем никеля и цеолита РЗЭУ с содержанием натрия менее 0,1 %.

Таблица 27 - Материальный баланс процесса изориформинга, проведенного на реконструированной промышленно установке Л-35-11/300

Показатель	Стадия	
	ГО и ГК	Риформинг
Катализатор	ГКБ-3М	КР-104
Температура, °С	330 - 355	480 - 508
Выход, % масс.:		
топливный газ (фракция C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> )	4,2	
пропан	7,3	
изобутан	10,2	
н-бутан	5,2	
бензин АИ-93,	72,6	
вт.ч.:	18,3	
риформат	54,3	
изокомпонент (C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub> )		

Недостатком процесса является короткий цикл (3 - 4 месяца) работы секции гидрокрекинга (в то время как межрегенерационный пробег второй ступени составляет около 1 года) и большой выход газа - соотношение изокомпонент : газ примерно равно 1:1.

Другим вариантом комплексной переработки прямогонных бензинов является комбинирование каталитического риформинга с гидроизомеризацией бензола в

метилциклопентан. Комбинированный процесс, разработанный в УНИ (доктором технических наук, профессором М.А. Танатаровым), получил название РИГИЗ. Сущность процесса заключается в избирательной гидроизомеризации наиболее малоценного компонента – бензола, содержащегося в риформате, в пятичленные нафтены при сохранении высокого октанового числа смешения (ОЧС) некоторых ароматических и нафтеновых углеводородов.

Бензол, являющийся наиболее токсичным компонентом, обладает значительно меньшим ОЧС, чем толуол и ксилолы. Кроме того, ОЧС у метилциклопентанати циклогексана даже выше, чем у бензола. Превращение бензола в нафтены должно привести если не к возрастанию, то, по крайней мере, к сохранению ОЧС продукта РИГИЗ. Осуществление этого процесса позволяет уменьшить потребность количества дорогого и дефицитного изокомпонента (например, алкилата), добавляемого в высокоароматизированные риформаты с получением неэтилированного высокооктанового автомобильного бензина.

Углеводороды ОЧС

бензол 99

толуол 124

1,3 – диметилбензол 146

изопропилбензол 132

метилциклопентан 107

циклогексан 110

метилциклогексан 104

этилциклопентан 75

Процесс РИГИЗ включает две стадии: первая – жёсткий ароматизирующий риформинг, в результате которого получается продукт с содержанием Аренов 60 – 70 %; вторая заключается в гидроизомеризацииголовной фракции (н.к. – 85 °С или н.к. – 105 °С) риформата, в которой преобладает бензол.

Гидроизомеризацию головной бензолсодержащей фракции риформата проводят на алюмоплатиновом фторированном (бифункциональном) катализаторе ИП – 62 при температуре 400 °С под давлением 3 МПа, объёмной скорости сырья 1 – 1,5 ч<sup>-1</sup> и кратности циркуляции ВСГ 800 – 1000 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В результате получают продукт РИГИЗа следующего состава (при гидроизомеризации фракции н.к. – 105 °С риформата):

Показатель	Риформат	Продукты РИГИЗ
ОЧММ	94	93,5
ОЧИМ	85,5	84,1

Содержание аренов, %	6	0,95
бензола	20,7	17,8
толуола	19,8	19,05
ксолола	17,0	17,1
за ксилолов	78,6	78,6
Выход, % масс. на сырьё		

Новые технологические процессы производства автомобильных бензинов с ограниченным содержанием бензола и олефинов

В связи с непрерывным ужесточением экологических требований нефтепереработки России предстоит в ближайшие годы освоить технологии производства экологичного, так называемого реформулированного, автомобильного бензина с ограниченным содержанием бензола (менее 1 %), суммы аренов (25 – 30 %) и суммы алкенов (менее 6 %).

Алкилирование бензолсодержащих: фракций риформатов является наиболее эффективным процессом, повышающим экологические характеристики автомобильных бензинов. В разработанном во ВНИИНП процессе алкелированию подвергается головная фракция (н.к. - 90 °С) риформата, содержится около 25 % бензола, а алкилирующим агентом служит этилен-пропилен-бутиленовая фракция термодеструктивных процессов или каталитического крекинга. Процесс проводится в присутствии цеолитсодержащего катализатора при температуре 300 – 450 °С и давлении 5 МПа. В результате алкелирования образуются этилизопропилбутил-бензолы, что позволяет не только снизить содержание бензола, но и повысить на 2 - 8 пунктов ОЧ продукта. За рубежом разработаны и освоены аналогичные процессы: «Кат-стилл» фирмы «Луммус» и «Алкимакс» фирмы ЮОП.

Гидрирование бензолсодержащих фракций риформатов осуществляют на платиновых катализаторах с образованием циклогексана, имеющего ОЧИМ 110, т.е. несколько > по сравнению с бензолом (90 пунктов). При гидрировании фракций н.к. – 90 °С риформата при температуре 200 – 350 °С, при давлении 3 МПа, объемной скорости 1,5 ч<sup>-1</sup> и соотношении Н<sub>2</sub>: сырьё 1000 нл/л достигают глубокого гидрирования до остаточного содержания бензола <0,1 % масс. без изомеризации циклогексана в метилциклогексан.

Смешение гидрированной фракции н. к. – 90 °С с тяжёлым компонентом риформата (90 – 180 °С) позволяет получить бензин без потери ОЧ с минимальным содержанием бензола. Аналогичный процесс гидрирования бензолсодержащих фракций разработан фирмой «Луммус» («Синсат»).

Этерификацию головной фракции бензинов (н.к. – 120 °С) каталитического крекинга метанолом осуществляют с целью снижения содержания алкенов в товарных автомобильных бензинах. Процесс проводят с использованием в качестве катализатора катионообменной смолы КИ-23 (как и в процессе производства МТБЭ) при температуре 70 °С, давлении 0,2 МПа, объемной скорости 1,0 ч<sup>-1</sup> и соотношении бензин: метанол 80:20. При этом ОЧ продукта возрастает на 7 - 8 пунктов, выход бензина на – 7 % масс. Несколько аналогичных процессов разработано за рубежом, в частности «Этерол» фирмой «Бритиш Петролеум».

#### Технология гидрокрекинга вакуумного газойля

В связи с устойчивой тенденцией опережающего роста потребности в дизельном топливе по сравнению с автомобильным бензином за рубежом с 1980 г. была начата промышленная реализация установок лёгкого гидрокрекинга (ЛГК) вакуумных дистиллятов, позволяющих получать одновременно с малосернистым сырьем для каталитического крекинга значительные количества дизельных топлив. Внедрение процессов лёгкого гидрокрекинга вначале осуществлялось реконструкцией эксплуатируемых ранее установок гидроочистки сырья каталитического крекинга, затем строительством специально запроектированных новых установок.

#### Преимущества процесса лёгкого гидрокрекинга над гидроочисткой:

- высокая технологическая гибкость, позволяющая в зависимости от конъюнктуры спроса на моторные топлива легко изменять (регулировать) соотношение дизельное топливо : бензин в режиме максимального превращения в дизельное топливо или глубокой гидроочистки для получения максимального количества сырья каталитического крекинга;

- за счет получения дизельного топлива при лёгком гидрокрекинге соответственно разгружается мощность установки каталитического крекинга, что позволяет вовлечь в переработку другие источники сырья.

Отечественный одностадийный процесс лёгкого гидрокрекинга вакуумного газойля 350 – 500 °С проводят на катализаторе АНМЦ при давлении 8 МПа, температура 420 - 450 °С, объемной скорости сырья 1,0 - 0,5 ч<sup>-1</sup> и кратности циркуляции ВСГ - 1200 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

При переработке сырья с повышенным содержанием металлов процесс лёгкого гидрокрекинга проводят в 1 или 2 ступени в многослойном реакторе с использованием 3 типов катализаторов: широкопористого для гидродеметаллических (Т-13), с высокой гидрообессеривающей активностью (ГО-116) и цеолитсодержащие катализаторы для гидрокрекинга (ГК-35). В процессе лёгкого гидрокрекинга вакуумного газойля можно

получить до 60 % летнего дизельного топлива с содержанием серы 0,1 % и температурой застывания -15 °С.

Таблица 28 – Показатели процессов лёгкого гидрокрекинга

Показатель	ВНИИ НП		Ю ОП
	Одностадийный	Двухстадийный	
Давление, МПа	5	5	до 7
Температура, °С:	420-450	350-380	441-468
I стадия	-	380-420	-
II стадия			
Поступило, %:	100,0	100	-
сырье	0,9	1,1	-
водородд	100,9	101,1	-
Всего			
Получено, %:	1,6	1,6	-
сероводород+аммиак	2,5	2,4	-
углеводородные газы	1,8	1,5	2,0
бензин	34,2	43,4	24,7*
легкое дизельное топливо	59,8	51,2	69,2
сырье для каталитического	1,0	1,0	-
крекинга	100,9	101,1	-
потери			
Всего			

\*Фракция 166 – 343 °С.

Недостатком одностадийного процесса лёгкого гидрокрекинга является короткий цикл работы (3 - 4 месяца). Разработанный во ВНИИ НП следующий вариант процесса – двух ступенчатый легкий гидрокрекинг с межрегенерационным циклом 11 месяцев – рекомендован для комбинирования с установкой каталитического типа Г-43-107у.

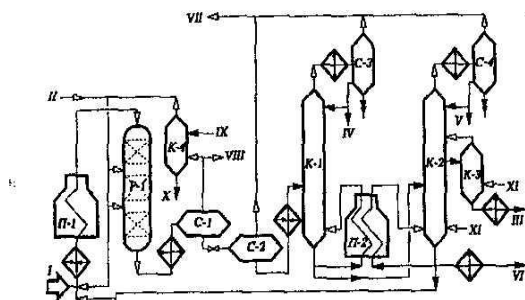
#### **Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при 15 МПа.**

Гидрокрекинг является эффективным и исключительно гибким каталитическим процессом, позволяющим комплексно решить проблему глубокой переработки вакуумных дистиллятов (ГКВД) с получением широкого ассортимента моторных топлив в соответствии с современными требованиями и потребностями в тех или иных топливах.

За рубежом (особенно на НПЗ США, Западной Европы и Японии) получили широкое развитие процессы ГКВД при давлении 15 - 17 МПа, направленные на получение бензина (разработанные фирмами: ЮОП, ФИН, «Шелл» и «Юнион Ойл»). Оценка экономической эффективности процесса ГКВД в нашей стране свидетельствует о целесообразности реализации этого процесса с получением преимущественно дизельных топлив при давлении 10 - 12 МПа и реактивных топлив при давлении 15 МПа. Технология двух отечественных модификаций - одно- и двухступенчатых процессов ГКВД (со-

ответственно процессы 68-2к и 68-3к) - разработана во ВНИИ НП. Одноступенчатый процесс ГКВД реализован на нескольких НПЗ России применительно к переработке вакуумных газойлей 350 - 500 °С с содержанием металлов не более 2 млн<sup>-1</sup>. Одноступенчатый процесс ГКВД проводят в многослойном (до 5 слоев) реакторе с несколькими типами катализаторов. Для того чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25 °С, между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ (квенчинг) и установлены контактно-распределительные устройства, обеспечивающие тепло- и массообмен между газом и реагирующим потоком и равномерное распределение газожидкостного потока над слоем катализатора. Верхняя часть реактора оборудована гасителями кинетической энергии потока, сетчатыми коробками и фильтрами для улавливания продуктов коррозии.

Принципиальная технологическая схема одной из двух параллельно работающих секций установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля 68-2к (производительностью 1 млн т/год подизельному варианту или 0,63 млн т/год при получении реактивного топлива). Сырье (350 – 500 °С) и рециркулируемый гидрокрекинговый остаток смешивают с ВСГ, нагревают сначала в теплообменниках, затем в печи П-1 до температуры реакции и подают в реакторы Р1 (Р2). Реакционную смесь охлаждают в сырьевых теплообменниках, далее в воздушных холодильниках и с температурой 45 – 55 °С направляют в сепаратор высокого давления С1, где происходит разделение на ВСГ и нестабильный гидрогенизат. ВСГ после очистки от Н<sub>2</sub>S в абсорбере К4 компрессором подают на циркуляцию. Нестабильный гидрогенизат через редукционный клапан направляют в сепаратор низкого давления С2, где выделяют часть углеводородных газов, а жидкий поток подают через теплообменник в стабилизационную колонну К1 для отгонки углеводородных газов и легкого бензина. Стабильный гидрогенизат далее разделяют в атмосферной колонне К2 на тяжёлый бензин, дизельное топливо (через отпарную колонну К3) и фракцию >360 °С, часть которой может служить как рециркулят, а балансовое количество - как сырье для пиролиза, основа смазочных масел и т.д.



I – сырьё; II – ВСГ; III – дизельное топливо; IV – лёгкий бензин; V – тяжёлый бензин; VI – тяжёлый газойль; VII – углеводородные газы на ГФУ; VIII – газы отдува; IX – регенерированный раствор МЭА; X – раствор МЭА на регенерацию; XI – водяной пар.

Рисунок 28 – Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного дистиллята

Таблица 29 - Характеристики процессов получения топливных дистиллятов при одно- и двухступенчатом процессах ГКВД (режим процесса: давление 15 МПа, температура 405-410 °С, объёмная скорость 0,7 ч<sup>-1</sup>, кратность циркуляции ВСГ 1500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>)

Показатель	Выход топлива	
	Дизельное	Реактивное
Сырьё:	0,905/0,909	0,894/0,909*
плотность, г/см <sup>3</sup>	282-494/350-500	250-463/350-550
н.к. – к.к.	2,75/2,55*	1,8/2,55*
Содержание:	940/695*	1000/695
сера, % масс.	3,03/2,02	2,03/2,20
азот, ppm	0,40/0,58	1,47/0,60
Выход, % на сырьё	0,79/3,40	4,10/3,77
H <sub>2</sub> S	1,28/7,48	9,10/14,09
C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	8,53**/12,44	13,50/16,92
C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>	-	73,33/60,52
лёгкий бензин	88,03/75,36	-
тяжёлый бензин	102,06/101,46	103,53/103,10
реактивное топливо	231/282	277/347
дизельное топливо	-	0,788/0,795
Итого:	-	-55/-60
Расход водорода, м <sup>3</sup> /т	-	27/25
Реактивное топливо:	0,842/0,820	-
плотность, г/см <sup>3</sup>	54/58	-
температура застывания, °С	-18/-30	-
высота не коптящего пламени, мм	100/10	-
Дизельное топливо:		
плотность, г/см <sup>3</sup>		
цетановое число		
температура застывания, °С		
содержание серы, ppm		

\* - Данные для газойля с температурой выкипания 10 % - 403 °С.

\*\* - Широкая бензиновая фракция.

Недостатками процессов гидрокрекинга является их большая металлоемкость, большие капитальные и эксплуатационные затраты, высокая стоимость водородной установки и самого водорода.

Таблица 30 – Показатели процессов гидрокрекинга вакуумного газойля на отечественных и зарубежных установках

Показатель	Юнибон	68-2К (ВНИИ)	Юникрекинг	68-3К (ВНИИ)
------------	--------	--------------	------------	--------------

	(UOP)	НП, ВНИПИнефть)	(Union Oil)	НП, ВНИИПИнефть)
Число стадий	1	1	2	2
Давление, МПа	17	15	17	15
Температура, °С	410-440	400-440	360-420	360-420
Выход, %	57,9-61,9	62,0	63,7	68,0
реактивного топлива	72,8-72,9	-	-	70,0
типа 1 (165-270 °С)	72,9-73,1	71,0	-	72,2
типа 2 (135-270 °С)				
дизельного топлива (ДЗ)				

#### Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья

В последние годы все большее применение находят процессы гидрокрекинга высоковязких масляных дистиллятов и деасфальтизаторов с целью получения высокоиндексных базовых масел. Глубокое гидрирование масляного сырья позволяет повысить индекс вязкости от 50 - 75 до 95 - 130 пунктов, снизить содержание серы с 2,0 до 0,1 % и ниже, почти на порядок уменьшить коксуюемость и снизить температуру застывания. Подбирая технологический режим и катализатор гидрокрекинга, можно получать масла с высоким индексом вязкости практически из любых нефтей.

Масла гидрокрекинга представляют собой высококачественную основу товарных многофункциональных (всесезонных) моторных масел, а также ряда энергетических (турбинных) и промышленных (трансмиссионных) масел. В маслах гидрокрекинга нет естественных ингибиторов окисления, поскольку в жестких условиях процесса они подвергаются химическим превращениям. Поэтому в масла гидрокрекинга вводят антиокислительные присадки. Выход и качество масел зависят от условий гидрокрекинга, типа катализатора и природы сырья. Выход гидрокрекированного масла обычно не превышает 70 % масс., а масла с индексом вязкости выше 110 составляют 40 - 60 % масс.

Для увеличения выхода целевых продуктов гидрокрекинга часто осуществляют в две стадии. На первой стадии (при температуре 420 – 440 °С и давлении 20 - 25 МПа) на АНМ катализаторе проводят гидроочистку и гидрирование полициклических соединений. Во второй стадии (при температуре 320 – 350 °С и давлении 7 - 10 МПа) на бифункциональных катализаторах осуществляют гидроизомеризацию n-алканов. Так как изоалканы застывают при значительно более низкой температуре, чем n-алканы, при гидроизомеризации понижается температура застывания масляных фракций и исключается операция депарафинизации растворителями.

#### Гидрокрекинг остаточного сырья

Тяжёлая высокомолекулярная часть нефти, составляющая 25 – 30 % нефтяного остатка, является основным резервом для эффективного решения проблемы углубления её переработки. До настоящего времени значительная доля нефтяных остатков (гудронов,



асфальтов) использовалась часто без гидрооблагораживания в качестве котельных топлив, сжигаемых в топках тепловых электростанций, котельных и бойлерных установках.

В 60-е годы появились процессы по получению котельных топлив с пониженным содержанием серы путём гидрообессеривания вакуумных дистиллятов и последующим смешением их с гудроном.

В последующем, когда нормы на содержание серы ужесточились, такая технология уже не могла обеспечить получение котельных топлив с содержанием серы менее 1 %. Появилась необходимость в глубоком облагораживании непосредственно тяжёлых нефтяных остатков.

При разработке гидрокаталитических процессов облагораживания и последующей глубокой переработке нефтяных остатков возникли трудности, связанные с проблемой необратимого отравления катализаторов процессами металлами, содержащимися в сырье. Появилось множество вариантов технологии промышленных процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков в зависимости от содержания в них металлов, прежде всего ванадия и никеля: одно- и многоступенчатые в реакторах со стационарным или движущимся слоем катализатора, с предварительной деме­таллизацией различными способами или без специальной подготовки. Последующая глубокая переработка гидрооблагороженных нефтяных остатков не является серьёзной технологической проблемой. Если нефтяные остатки используются как малосернистое котельное топливо, то их можно перерабатывать или гидрокрекингом, или на установках каталитического крекинга. Причём гидрокрекинг может быть комбинирован с процессами деме­таллизации и гидрообессеривания или совмещён с ними путём дооборудования дополнительным хвостовым реактором гидрокрекинга – процесса «Хайвал».

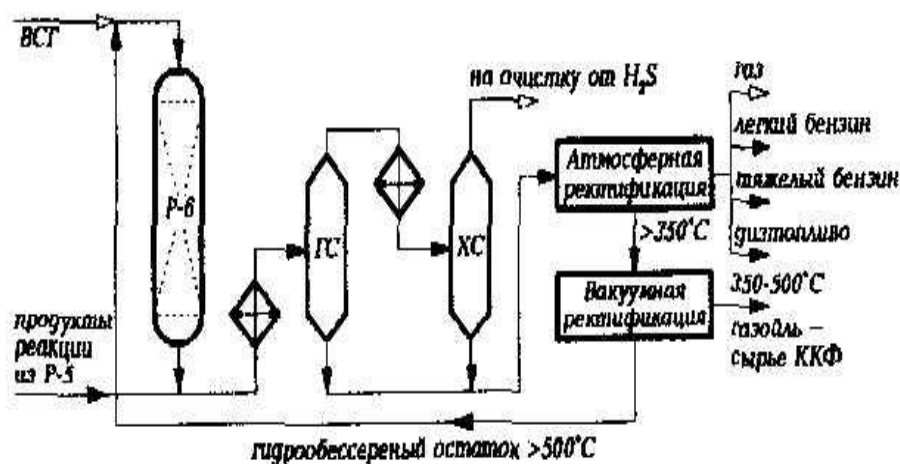


Рисунок 29 – Схема привязки реактора гидрокрекинга к реакторному блоку процесса «Хайвал»

## Процессы селективного гидрокрекинга топливных фракций

Процессы селективного гидрокрекинга предназначены для улучшения эксплуатационных, прежде всего низкотемпературных свойств моторных топлив и масел. Снижение их температуры застывания достигается селективным расщеплением n-алканов, содержащихся в перерабатываемом сырье. Селективности каталитического действия в процессах селективного гидрокрекинга достигают применением специальных катализаторов на основе модифицированных высококремнеземных цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым свойством. Катализаторы селективного гидрокрекинга имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5 - 0,55 нм, доступными для проникновения и реагирования там только молекулам n-алканов. Для гидрирования образующихся продуктов крекинга в цеолит вводят обычные гидрирующие компоненты (металлы VIII и VI групп).

Селективный гидрокрекинг, называемый и как гидродепарафинизация (ГДП), проводят на почти аналогичных по аппаратному оформлению и технологическому режимам процессам гидроочистки установках.

Таблица 31 – Характеристики процесса гидродепарафинизации различных фракций на катализаторе SGK-1

Показатель	Лёгкий газойль каталитического крекинга		Лёгкий газойль каталитического крекинга		Прямогонная фракция дизельного топлива	
	сырьё	продукт	сырьё	продукт	сырьё	продукт
Температура процесса, °С	-	315	-	320	-	320
Пределы выкипания, °С	166-282	165-284	160-323	160-314	195-359	166-348
Содержание n-алканов, %	21	0	8,1	1,1	1,7	3
Выход, % масс. газ	-	1,2	-	4,2	-	9,4
целевая фракция	-	74,2	-	86,5	-	83,8
Температура, °С начала кристаллизации застывания	-36	-60	-3	-60	-	-
	-	-	-	-	-12	-50

Во ВНИИ НП разработан также бифункциональный катализатор БФК, обеспечивающий одновременно гидроочистку и гидродепарафинизацию парафинистых и сернистых топливных дистиллятов и получение в одну стадию реактивных и дизельных топлив с требуемыми температурами застывания и серы. В процессе одновременной гидродепарафинизацией и гидроочистки дизельных фракций западно-сибирских нефтей

на катализаторе БФК можно получать арктические или зимние сорта дизельных топлив с выходом 74 – 85 %.

На установке Л-24-7 ОАО «Уфанефтехим» внедрен процесс каталитической гидродепарафинизации (КГДП) прямогонной дизельной фракции товарной западно-сибирской нефти на смеси катализаторов: гидроочистки ГО-168Ш (ОАО «Омскнефтеоргсинтез») и гидродепарафинизации ГКД-5н (Новокуйбышевской катализаторной фабрики), предварительно обработанных дисульфидами и анилином. При температуре 350 - 360 °С, давлении 3,5 МПа, объемной скорости 2,25 - 2,5 ч<sup>-1</sup> и кратности циркуляции ВСГ 800 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> из сырья с содержанием серы 0,7 - 0,9 % масс. и температуры застывания от -17 до -20 °С получен стабильный гидродогенезат с температурой застывания -35 °С.

Катаитическую гидродепарафинизацию используют и для производства низкозастывающих масел из масляных фракций и их рафинатов. Процесс проводят при температуре 300 – 430 °С, давлении 2 - 10 МПа, объемной скорости сырья 0,5 - 2 ч<sup>-1</sup>. Выход масел составляет 80 – 87 %. По качеству гидродепарафинизат близок к маслам, получаемым низкотемпературной депарафинизации растворителями, а температура масел может быть понижена с +6 °С до -(40 - 50) °С.

ВНИИНефтехим разработал эффективный комбинированный процесс катаитического риформинга и селективного гидрокрекинга, получивший название селектоформинг. Процесс заключается в гидродепарафинизации риформата или его рафината на катализаторе селективного гидрокрекинга при следующих условиях: температура около 360 °С, давление 3 МПа, объемная скорость 1,0 ч<sup>-1</sup> и кратность циркуляции ВСГ 1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. В результате селективного гидрокрекинга n-алканов C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> октановое число бензина возрастает на 10 - 15 пунктов.

#### Контрольные вопросы

1. Целевое назначение процессов гидрокрекинга нефтяного сырья их разновидности.
2. Химизм и механизм реакций гидрокрекинга.
3. Требования к катализаторам гидрокрекинга и их компонентному составу.
4. Влияние параметров на процессы гидрокрекинга.
5. Целевое назначение, разновидности, режимные параметры процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.
6. Назначение процессов селективного гидрокрекинга.
7. Катализаторы селективного гидрокрекинга.

8. Целевое назначение и технологии процессов гидродепарафинизации и селектоформига.

9. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля.

10. Целевое назначение, разновидности, режимные параметры процесса лёгкого гидрокрекинга вакуумного газойля.

#### **Тема 4.5.6 Гидродеароматизация керосиновых фракций**

Гидродеароматизация – каталитический процесс обратного действия по отношению к каталитическому риформингу, который предназначен для получения из керосиновых фракций (преимущественно прямогонных) высококачественных реактивных топлив с ограниченным содержанием 202табил (например, менее 10 % у Т-6). Содержание последних в прямогонных керосиновых фракциях в зависимости от происхождения нефти составляет 14 – 35 %, а в лёгком газойле каталитического крекинга – до 70 %. Гидродеароматизация сырья достигается каталитическим гидрированием 202табил в соответствующие цикланы. При этом у реактивных топлив улучшаются такие показатели, как высота некопящего пламени, люминометрическое число, склонность к нагарообразованию и др.

Для реакций гидрирования термодинамически более благоприятны повышенное давление и низкая температура. Большинство промышленных процессов гидродеароматизации реактивных топлив осуществляют в сравнительно мягких условиях: при температуре 200 – 350 °С и давлении 5 – 10 Мпа. В зависимости от содержания гетеропримесей в сырье и стойкости катализатора к ядам процессы проводят в одну или две ступени.

В двухступенчатых установках на первой ступени осуществляют глубокий гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений сырья на типичных катализаторах гидроочистки, а на второй ступени – гидрирование 202табил на активных гидрирующих катализаторах, например, на платиноцеолитсодержащем. Последний позволяет перерабатывать без предварительной гидроочистки сырье с содержанием серы < 0,2 % и азота < 0,001 %. Технологическое оформление одноступенчатого варианта близко к типовым процессам гидроочистки реактивных топлив (типа Л-24-9РТ и секций гидроочистки реактивных топлив комбинированных установок ЛК-6у). В двухступенчатом процессе предусмотрена стадия предварительной гидроочистки с промежуточной очисткой ВСГ от сероводорода и аммиака.

Таблица 32 – Показатели отечественных процессов гидродеароматизации реактивного топлива

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс	
	сырьё	продукт	сырьё	продукт	сырьё	продукт
<b>Характеристика сырья и продуктов</b>						
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	784	784	818	815	855,4	840,7
Пределы выкипания	135	139	161	165	187	195
н.к.	228	224	273	271	313	309
к.к.	22,5	14,0	16,0	6,7	20,5	9,0
Содержание, %	0,07	0,001	0,045	0,001	0,09	0,001
ароматических углеводородов	24	29	22	27	29	25
серы						
высота некопящего пламени, мм						
<b>Показатели процесса</b>						
Общее давление, Мпа	4,0		4,0		5,0/5,0*	
Температура, °С	280		280		260/300*	
в начале цикла	340		750-800		300/360*	
в конце цикла	500-800		2-3		500/1000*	
Кратность циркуляции, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	4				2-3	
Объёмная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>						
<b>Материальный баланс</b>						
Поступило, %	100,00		100,00		100,00	
сырья	0,55		0,60		0,95	
водорода	100,55		100,60		100,95	
Итого:	95,0		94,00		93,20	
Получено, %	3,05		4,35		4,20	
202табильно топлива	1,20		1,15		1,49	
бензина	0,30		0,10		0,06	
углеводородного газа	100,55		100,60		100,95	
сероводорода						
Итого:						

\*В числителе даны показатели I степени, в знаменателе II – степени.

#### Контрольные вопросы

1. Целевое назначение, разновидности процессов деароматизации реактивных топлив.
2. Теоретические основы процессов деароматизации реактивных топлив.
3. Показатели отечественных процессов деароматизации реактивных топлив.

#### Раздел 5 Экологические проблемы производства топлив и масел

В результате изучения раздела студент должны:

иметь представление:

- о различных загрязнителях окружающей среды и атмосферного воздуха;

- о присадках к топливам улучшающих их эксплуатационные и экологические свойства;

знать:

- влияние вредных выбросов в окружающую среду и атмосферный воздух в процессе нефтегазопереработки и пути уменьшения выбросов;

- экологические требования к топливам;

- варианты технологических схем, катализаторы, параметры получения экологически чистых топлив;

уметь:

- обосновывать экологические требования стандартов к топливам нового поколения;

- выбирать оптимальные варианты и параметры процессов производства экологически чистых топлив.

### **Глава 5.1 Экологизация в нефтепереработке**

Промышленные предприятия топливно-энергетического комплекса, в том числе химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также автомобильный транспорт в настоящее время являются одними из наиболее крупных источников загрязнения природы: атмосферы, почвы, водоёмов.

По характеру влияния на природу все загрязнители можно разделить - на химические, механические, тепловые, биологические, акустические (шумовые), электромагнитные, радиоактивные; по физическому состоянию – на газообразные, жидкие, твёрдые; по происхождению – на естественные (природные) и антропогенные.

Загрязнения атмосферы. По своим источникам антропогенные атмосферные загрязнения разделяются на группы:

1) транспортные, связанные прежде всего с выхлопными газами автомобилей. Они содержат оксиды углерода, серы, азота, углеводороды, канцерогенные полициклические углеводороды и наиболее активный из них 3,4-бензпирин, сажу, а также сильно токсичные продукты, содержащие хлор, бром, свинец. Оксиды углерода, серы, азота в свою очередь в результате взаимодействия с влагой воздуха образуют вторичные загрязнения, так называемые «кислотные дожди». Сажевые частицы канцерогенны по той причине, что являются хорошими адсорбентами для бензперина. Вредное воздействие выхлопных газов усиливается в связи с тем, что поступаая в приземные слои атмосферы и оседая на почве и концентрируясь на растениях, они затем попадают в организм животных, человека и становятся возбудителями канцерогенных заболеваний. Количество выделяемых в атмосферу транспортных загрязнителей зависит от численности и

структуры автомобильного парка, технического состояния автомобиля и двигателя, типа двигателя и вида применяемого топлива, а также условий его эксплуатации.

Таблица 33 - Показатели для различных типов двигателей по относительным удельным выбросам основных токсичных компонентов

Двигатель	СО	[СН]	NO	сажа	бензперин
Карбюраторный	15	6	2	1	2
Дизельный	1	2	1	20	1
Газотурбинный	1	1	6	1	20

Мировой автомобильный парк в настоящее время составил около 700 млн. единиц. Если учесть, что один грузовой автомобиль в среднем выбрасывает в год около 3 т вредных веществ, то нетрудно подсчитать, что ежегодно выбросы транспортных загрязнений в атмосферу составляет более 2,5 млрд. т и что роль автомобильного транспорта как главного источника загрязнения природы непрерывно возрастает.

В настоящее время доля автомобильного транспорта в загрязнении окружающей среды в ряде городов составляет 30 – 40 %, в крупных – до 60 %, а в крупнейших городах мира по оксиду углерода превышает 90 %;

2) газовые выбросы ТЭС и котельных. Они содержат примерно те же примеси, что и транспортные загрязнители, а также частички угля, золы и т.д. Природа этих загрязнений изменяется в зависимости от вида топлива, типа сжигания, режима работы и регулировки горелок. Из всех атмосферных загрязнений ТЭС наиболее опасны оксиды серы и азота, наносящие сильный вред растительности и вызывающие коррозию оборудования и зданий. При одинаковой мощности ТЭС количество вырабатываемого сернистого газа при работе на газе, мазуте и угле находятся в соотношениях 1:4,5:11,5. Наиболее экологически чистым топливом ТЭС является природный газ.

Не менее опасное воздействие на природу, чем оксиды углерода, азота и серы, оказывают выбросы ТЭС в виде диоксида углерода, вызывая так называемый парниковый эффект. В результате сжигания органических горючих ископаемых на ТЭС в атмосферу ежегодно поступает около 20 млрд. т углекислого газа. Содержание его в атмосфере сегодня превышает уровень 40-х годов на 15 – 20 %, в результате усиливается процесс поглощения биосферой инфракрасного излучения Солнца и тем самым потепления климата Земли. Парниковый эффект может привести к значительному изменению атмосферной циркуляции, таянию льдов, затоплению материков и другим глобальным социальным и экономическим потрясениям;

3) газовые выбросы промышленных предприятий. Больше всего загрязняют окружающую среду металлургическая, топливно-энергетическая, нефтехимическая и химическая промышленности. Эти загрязнения весьма разнообразны, и их состав зависит от качества сырья и технологии переработки.

Загрязнения в атмосфере (как и в гидро-и литосфере) распределяются неравномерно и имеют локальный характер. Так, загрязнения в воздушной среде распределены: над промышленными комплексами – 80 %; над городами – 12,9 %; над сельской местностью – 1%.

Исключительно сильное отрицательное влияние на природу оказывают также жидкие или растворимые в воде загрязнители, попадающие в виде промышленных, коммунальных и дождевых стоков в реки, моря и океаны. Объем сточных вод, сбрасываемых в водоёмы мира, ежегодно составляет  $\approx 1500 \text{ км}^3$ .

К наиболее крупным загрязнителям водоёмов относятся химическая, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, нефтяная, целлюлозно-бумажная, металлургическая и некоторые другие отрасли промышленности, а также сельское хозяйство. Со сточными водами НПЗ в водоёмы попадают солёная вода ЭЛОУ, ловушечная нефть, нефтешламы, нефтепродукты, химические реагенты, кислые гудроны, отработанные щелочные растворы и т.д. С тальными и дождевыми стоками в водоёмы сбрасывается в огромных количествах практически вся гамма производимых в мире неорганических и органических веществ: нефть, нефтепродукты, минеральные удобрения, ядохимикаты, тяжёлые металлы, радиоактивные, биологически активные и другие загрязнители.

Нефтяные плёнки существенно ухудшают газообмен и испарение на границе атмосфера – гидросфера, в результате гибнут планктон, водная флора, морские животные и т.д. (1 тонна нефти образует на поверхности воды плёнку диаметром около 12 км).

При организации борьбы против загрязнения окружающей среды традиционно применяют строительство очистных сооружений. Однако это целесообразно лишь для приспособления существующих производств к новым требованиям экологии, поскольку приводит к значительному увеличению капитальных и эксплуатационных затрат и мало снижает реальные отходы. Главным направлением решения проблемы экологической безопасности следует считать создание экологически чистых безотходных, малоотходных технологических производств, в которых наиболее рационально и комплексно используются все компоненты сырья и энергии и не нарушаются нормальное функционирование окружающей среды и природное равновесие.



Можно выделить основные направления в осуществлении экологически чистых технологических процессов:

1) комплексное использование и глубокая переработка сырья. Производство должно быть как можно менее ресурсоёмкими (ресурсосберегающие технологии), осуществляться с минимум затрат сырья и ресурсов на единицу продукции. Образующиеся полуфабрикаты должны полностью перерабатываться в качестве сырья на других производствах;

2) оптимальное использование энергии и топлива. Производство должно осуществляться при минимальных затратах энергии и топлива на единицу продукции (энергосберегающие технологии) и, следовательно, тепловые загрязнения окружающей среды также минимальны. Энергосбережению способствуют: укрупнение и энерготехнологическое комбинирование процессов; переход на непрерывные технологии; совершенствование процессов разделения; применение активных и селективных катализаторов, позволяющих проводить процессы при пониженных температурах и давлениях; рациональная организация и оптимизация тепловых схем и схем рекуперации энергетического потенциала отходящих потоков; снижение гидравлического сопротивления в системах и потерь тепла в окружающую среду и т.д. Нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия являются крупными потребителями топлива и энергии. В их энергетическом балансе на долю прямого топлива приходится 43 – 45 %, тепловой энергии 40 – 42 % и электрической 13 – 15 %. Полезное использование энергетических ресурсов не превышает 40 – 42 %, что приводит к перерасходу топлива и образованию тепловых выбросов в окружающую среду;

3) создание принципиально новых малоотходных технологических процессов. Это можно добиться совершенствованием катализаторов, техники и технологии производства. Экономичнее получать небольшое количество сильно концентрированных отходов, которые можно перерабатывать или ликвидировать по специальной технологии, чем большой объём сильно разбавленных отходов, сбрасываемых в биосферу;

4) создание и внедрение замкнутых систем водопользования, включающих (или сводящих к минимуму) потребление свежей воды и сброс сточных вод в водоёмы;

5) обеспечение высокой эксплуатационной надёжности, герметичности и долговечности функционирования оборудования и всех систем производства. Сведение к минимуму или исключение вероятности аварий, взрывов, пожаров и выбросов отравляющих веществ в окружающую среду. Разработка автоматизированных систем обеспечения экологической безопасности производств и комплексов;

б) обеспечение высокого качества целевых продуктов. Экологически чистыми должны быть не только сами технологические продукты, но и выпускаемые в них товарные продукты. Так, моторные топлива должны удовлетворять возросшим экологическим требованиям по содержанию сернистых соединений, ароматических углеводородов, вредных присадок;

7) использование новых экологически чистых продуктов из альтернативных источников сырья, например, нефтяных и природных газов, кислородосодержащих соединений (спиртов и эфиров) и водорода в автомобильном транспорте. Перевод части автомобильного транспорта на альтернативные топлива рассматривается как радикальная мера снижения вредных выбросов автомобиля.

#### Контрольные вопросы

1. Классификация загрязнителей природы, источники загрязнителей атмосферы, гидро- и литосферы.

2. Основные направления в осуществлении экологически чистых технологических процессов переработки нефти и газа.

### **Глава 5.2 Тенденции и современные проблемы производства высококачественных нефтепродуктов**

#### Основные тенденции производства автобензинов

В настоящее время возможности нефтепереработки многих стран мира для удовлетворения растущих потребностей в моторных топливах за счёт увеличения объёмов добычи нефти практически исчерпаны. Для решения этой актуальной проблемы представляют интерес направления сбалансированного развития нефтепереработки, двигателестроения и потребления моторных топлив:

- 1) углубление и химизация переработки нефти;
- 2) оптимизация качества моторных топлив с целью расширения ресурсов и снижения фактического их расхода при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания (ДВС);
- 3) дилизация автомобильного парка;
- 4) применение альтернативных топлив – газообразных, кислородосодержащих и топлив из твёрдых горючих ископаемых.

Главенствующей до последнего времени тенденцией в развитии производства автомобильных бензинов являлось непрерывное повышение их детонационной стойкости (в двигателестроении - увеличение степени сжатия), что способствовало существенному улучшению технико-экономических показателей эксплуатации транспортных средств. В то время, когда уровень ОЧ выпускаемых автомобильных бензинов был не столь высок,

как в настоящее время, повышение детанационной стойкости (ДС) достигалось относительно легко за счет использования сравнительно дешевых термодеструктивных процессов и каталитического крекинга. Однако для последующего повышения ДС до современного высокого уровня потребовалось развивать в нефтепереработке более дорогие энергоемкие каталитические процессы, такие как каталитический риформинг, алкелирование, изомеризации и т.д., в которых, кроме того, происходит снижение ресурсов автомобильных бензинов. Затраты на такие процессы в нефтепереработке должны окупаться экономией средств потребителей за счет применения высокооктановых бензинов. Следовательно, оптимальные значения ДС автомобильных бензинов будут определяться уровнем химизации и технологии процессов нефтепереработки, а также мировыми ценами на нефть.

В связи с ужесточением экологических требований во многих странах мира приняты законодательные акты по запрещению применения свинцовых антидетонаторов в автомобильных бензинах. Современные автомобили должны удовлетворять жестким экологическим нормам токсичности выхлопных газов, а автомобильные бензины и дизельные топлива для их ДВС должны выпускаться по нормам Европейского союза и США.

В нашей стране должны выпускаться топлива согласно требованиям технического регламента «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

Таблица 34 – Требования к характеристикам автомобильного бензина

Характеристики автомобильного бензина	Единица измерения	Норма в отношении			
		класса 2	класса 3	класса 4	класса 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объёмная доля бензола, не более	%	5	1	1	1
Концентрация железа, не более	мг/дм <sup>3</sup>	отс-е	отс-е	отс-е	отс-е
Концентрация марганца, не более	мг/дм <sup>3</sup>	отс-е	отс-е	отс-е	отс-е
Концентрация свинца, не более	мг/дм <sup>3</sup>	отс-е	отс-е	отс-е	отс-е
Массовая доля кислорода, не более	%	-	2,7	2,7	2,7
Объёмная доля углеводородов, не более	%	-	42	35	35
ароматических	-	-	18	18	18
олефиновых	кПа	92	95	95	95
Октановое число	%	83	85	85	85
по исследовательскому методу, не менее		-	45-80	45-80	45-80
по моторному методу, не менее		-	50-	50-	50-100
Давление паров, не более		-	100	100	отс-е
в летний период		-	отс-е	отс-е	5
в зимний период		-	5	5	10
Объёмная доля оксигенатов, не более		-	10	10	7

метанола	-	7	7	10
этанол	-	10	10	15
изопропанола	-	15	15	10
третбуанола		10	10	
изобутанола				
эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле других оксигенатов (с температурой конца кипения не выше 210 °С)				

Таблица 35 – Требования к характеристикам дизельного топлива

Характеристики дизельного топлива	Единица измерения	Нормы в отношении			
		класса 2	класса 3	класса 4	класса 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	350	50	10
Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже	°С	40	40	40	40
для дизельного топлива, за исключением дизельного топлива для арктического климата	°С	30	30	30	30
дизельного топлива для арктического климата	%	360	360	360	360
Цетановое число, не менее	-	-	11	11	11
Цетановое число для дизельного топлива для холодного и арктического климата, не менее	-	45	51	51	51
Предельная температура фильтруемости, не выше	°С	-	47	47	47
дизельного топлива для холодного климата	мкм	-20	-20	-20	-20
дизельного топлива для арктического климата		-38	-38	-38	-38
Смазывающая способность, не более		460	460	460	460

С целью улучшения транспортной обеспеченности населения страны предусматривается значительное увеличение выпуска автомобилей преимущественно повышенной топливной экономичностью.

Таблица 36 - Нормы предельно-допустимых выбросов в странах ЕС (для легковых автомобилей весом 1250 кг), г/км

Нормы	Год введения ЕС (РФ)	Автомобильные бензины			Дизельные топлива			
		CO	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	NO*	CO	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	NO*	Твердые частицы
Евро-1	1993(1999)	2,72	0,97*		2,72	0,97*		0,14
Евро-2	1996(2006)	2,2	0,5*		1,0	0,67*		0,08
Евро-3	2000 (2008)	1,5	0,17	0,14	0,6	0,06	0,5	0,05

Евро-4	2005(2010)	0,7	0,08	0,07	0,47	0,05	0,25	0,05
--------	------------	-----	------	------	------	------	------	------

\*Сумма  $C_mH_n$  и  $NO^*$

Таблица 37 - Основные показатели качества автобензинов и дизельного топлива ЕС

Показатели	Евро-2 (1996 г.)	Евро-3 (2000 г.)	Евро-4 (2005 г.)
<b>Автобензины</b>			
Содержание, не более:			
бензола, % об.	5	1	1
аренов, % об.	-	42	30
серы, % масс. (ppm)	0,05(500)	0,015(150)	0,003-0,001 (30 -10)
олефинов, % масс.	-	18	14
кислорода, % масс.	-	2,3	2,7
<b>Дизельные топлива</b>			
ЦЧ не менее	-	-	51
Содержание, не более:			
полициклические ароматические углеводороды, %			11
серы, %			0,035

Характерной особенностью перспективных зарубежных бензинов является низкое содержание в них аренов (<30 %, в том числе бензола <1%), что считается признаком высокого качества по таким показателям, как склонность к нагарообразованию, калильное зажигание, коэффициент равномерного распределения ДС по фракциям, ОЧ смешения, и, прежде всего по экологичности. Низкое содержание аренов при высокой ДС бензинов достигается значительно большим, чем в бывшем СССР, вовлечением в их компонентный состав алкилата и бензинов каталитического крекинга, характеризующихся значительным содержанием высокооктановых изоалканов.

Таблица 38 - Компонентный состав автобензинов России, США и Западной Европы

Показатель	Рос	СШ	Западная
	сия	А	Европа
Общий объем бензинового фонда, млн. т/год	24	330	130
Компонентный состав, % об.:	5,7	7,0	5,0
бутаны	54,1	34,0	48,2
рифурат	20,0	35,5	27,0
фракции каталитического крекинга	1,5	5,0	5,0
фракции изомеризации	0,3	11,2	5,0
алкилат	0,2	3,6	2,0
оксигенаты	13,3	3,1	7,3
бензин прямой перегонки и гидрокрекинга	4,97	0,6	0,5
фракции теомичеких процессов			
ОЧ: (ОЧИМ + ОЧММ)/2	82	89	88

Содержание:	0,25	0,0	0,02
свинца, г/л	0,1	0,03	39,0
серы, % масс.	42,0	31,0	
аренов (общее), % об.			

В составе отечественных высокооктановых бензинов преобладает риформат, что и обуславливает повышенное содержание в них аренов. Установлено, что эксплуатация автомобильных бензинов с ограниченным содержанием аренов (<30 %) и с равномерным распределением ДС по фракциям позволяет несколько понизить уровень ОЧ и тем самым расширить ресурсы бензинов, а также существенно улучшить их экологическое качество.

Для решения проблемы снижения содержания аренов, бензола и олефинов в товарных автомобильных бензинах до стандартов ЕС для нефтеперерабатывающего комплекса России потребуются ускоренное внедрение процессов производства неароматизированных высокооктановых компонентов, прежде всего процессов изомеризации головных фракций бензинов, гидрокрекинга, каталитического крекинга, селективного гидрокрекинга, а также производств оксигенатов и присадок.

#### Тенденции производства дизельных топлив

Значительным резервом экономии моторного топлива является дизелизация автомобильного транспорта, позволяющая снизить удельный расход топлива на 25 – 30 %.

По объему производства дизельных топлив бывший СССР занимал 1 место в мире. По качеству отечественное дизельное топливо соответствует лучшим зарубежным образцам.

Основу отечественных дизельных топлив составляют прямогонные дистилляты, причем около половины из них приходится на долю гидроочищенных фракций. Дистилляты вторичного происхождения используются в незначительных количествах (в частности, около 3 % приходится на долю лёгкого гидрокрекинга и каталитического крекинга). Необходимо отметить, что производство малосернистых сортов топлив с содержанием S <0,2 % масс. сопряжено с потерями их ресурсов и значительными энергозатратами на глубокую гидроочистку. При гидроочистке одновременно с неуглеводородными гетеросоединениями удаляются из топлива имеющиеся в исходной нефти природные антиокислительные, противоисносные, антикоррозионные и др. присадки. Поэтому при производстве товарных гидроочищенных дизельных топлив возникает необходимость применения большого ассортимента и в достаточно больших количествах синтетических присадок.

Введение новых экологических норм ЕС повлечет за собой дальнейшее усложнение технологии и повышение себестоимости производства дизельных топлив.

Структура производства отдельных марок дизельных топлив в России составляет: летнее - 86,5 %, зимнее и арктическое - 13,5 %.

Наиболее массовым в стране является летний сорт топлива. Доля зимнего и арктического сортов в общем дизельном фонде составляет всего 13,5 %, что примерно только наполовину удовлетворяет растущие потребности страны в низкозастывающем виде топлива, связанные с необходимостью интенсивного освоения природных богатств Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера.

В настоящее время основным способом получения низкозастывающих дизельных топлив является облегчение их фракционного состава путем снижения температуры до 300 – 320 °С (против 360 °С для летнего сорта), что связано с существенным ограничением их ресурсов. Относительно небольшая часть таких топлив вырабатывается на основе цеолитной и карбамидной депарафинизации. Денормализаты цеолитной депарафинизации имеют хорошие низкотемпературные свойства (температура застывания  $-50 \div -45$  °С, температура помутнения  $-50 \div -35$  °С), поэтому они преимущественно используются в качестве зимних и арктических топлив. При карбамидной депарафинизации не полностью удаляются высокоплавкие парафины, поэтому денормализаты этого процесса имеют при температуре застывания  $-35$  °С и ниже температуру помутнения лишь  $-11$  °С, вместо требуемых  $-25$  или  $-35$  °С. Для более полного удовлетворения потребностей в зимних и арктических сортах дизельных топлив и одновременно в жидких парафинах - ценном дефицитном сырье для нефтехимии и микробиологического синтеза - в 1980-е гг. в нашей стране ускоренными темпами строились установки депарафинизации, особенно типа «Парекс». Однако позже, в связи с принятием во многих странах мира, в том числе и бывшего СССР, законодательных актов, запрещающих использование жидких нефтяных парафинов для производства белково-витаминных концентратов (БВК), и переводом установок на растительные виды сырья темпы дальнейшего расширения процессов адсорбционной депарафинизации типа «Парекс» значительно снизились.

Проблема получения низкозастывающих моторных топлив (а также масел) может быть решена включением в схемы НПЗ нового эффективного и весьма универсального процесса – каталитической гидродепарафинизации (КГДП) нефтяных фракций. Процессы КГДП находят в последние годы все более широкое применение за рубежом при получении низкозастывающих реактивных и дизельных топлив, смазочных масел в сочетании с процессом каталитического риформинга (селекто-форминга) – высокооктановых автомобильных бензинов. Использование процесса КГДП позволяет значительно расширить сырьевую базу производств дизельных топлив зимних и арктических сортов.

Наиболее дешевым способом получения зимнего дизельного топлива за рубежом является введение (в сотых долях процента) депрессорных присадок в летнее топливо. Однако подавляющее большинство присадок, достаточно эффективно понижая температуру застывания топлива, практически не влияют на температуру его помутнения, что в значительной степени ограничивает область его применения. Такое топливо возможно применять в районах с температурой воздуха зимой не ниже  $-15^{\circ}\text{C}$ . Такие климатические условия соответствуют большинству стран Западной Европы, Прибалтики, Белоруссии, Молдавии и Украине. Однако промышленное производство отечественных депрессорных присадок до сих пор не организовано.

Дальнейшее увеличение ресурсов дизельных топлив возможно за счет расширения их фракционного состава и использования дистиллятов вторичных процессов. Так, повышением температуры конца кипения на  $25 - 30^{\circ}\text{C}$  можно увеличить ресурсы летнего топлива на  $3 - 4\%$  от общего его производства. Такая температура конца кипения соответствует  $t_{90\%} = 360^{\circ}\text{C}$ . В настоящее время на ряде НПЗ страны начат выпуск по ТУ в достаточно больших масштабах летнего дизельного топлива утяжеленного фракционного состава (с  $t_{н.к.} = 60 - 80^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{90\%} = 360^{\circ}\text{C}$ ), представляющего собой смесь бензиновой и дизельной фракций. Такие топлива (газоконденсатное широкофракционное зимнее (ГШЗ)) уже получают из некоторых газовых конденсатов и используют в отдаленных северных и северо-восточных районах страны, куда затруднительна доставка стандартного дизельного топлива.

Производство дизельных топлив можно значительно увеличить за счет использования в их составе вторичных газойлей (каталитического крекинга и коксования), хотя это и приводит к ухудшению химической стабильности топлив. Наибольшее применение за рубежом находит лёгкий газойль каталитического крекинга с псевдооживленным слоем. В США, например, доля такого газойля в составе дизельных топлив весьма значительна. Поэтому в нем возросло содержание аренов, а цетановое число (ЦЧ) уменьшилось в среднем дизельном фонде до  $40 - 42$  против  $45 - 50$ .

Представляется возможным расширить ресурсы дизельных топлив также за счет высвобождения значительных количеств газойлевых фракций, оставляемых ныне в мазуте или добавляемых в котельные топлива как разбавитель с целью обеспечения требуемой вязкости. По мере уменьшения объемов производства котельных топлив и увеличения мощностей висбрекинга или других процессов глубокой переработки нефтяных остатков количество газойлевых фракций будет непрерывно возрастать, что позволит дополнительно расширить ресурсы дизельных топлив.



### Контрольные вопросы

1. Основные тенденции в производстве автомобильных бензинов.
2. Сопоставить примерные компонентные составы отечественных и зарубежных автомобильных бензинов.
3. Основные тенденции производства дизельных топлив.
4. Основные способы и процессы производства низкотемпературных дизельных топлив.
5. Влияние на экологическую безопасность выпуск дизельных топлив с низким содержанием сернистых соединений.

## Список литературы

1. С.А. Ахмеров. Технология глубокой переработки нефти и газа. - Издательство «Гилем». Уфа, 2002. 672 с.
2. Н.В. Берштейн, Ф.М. Хуторянский, Д.Н. Левченко. Совершенствование процесса обессоливания нефти на ЭЛОУ НПЗ. - Химия и технология топлив и масел, № 1, 1983. - с. 8 - 14.
3. А.Р. Сафин, А.П. Скибенко и др. Повышение эффективности работы атмосферных и вакуумных установок АВТ. - Химия и технология топлив и масел, № 2, 1984. - с. 10 - 14.
4. А.Н. Иванченко, Л.Г. Сушко и др. Повышение эффективности работы атмосферных и вакуумных установок АВТ. - Химия и технология топлив и масел, № 3, 1984. - с. 12 - 14.
5. Ф.Б. Петлюк, Г.Н. Черновисов и др. Повышение эффективности работы атмосферных и вакуумных установок АВТ. - Химия и технология топлив и масел, № 5, 1984. - с. 12 - 14.
6. Р.Г. Гареев, В.П. Мешалкин и др. Энергосберегающая технология ректификации на установках АТ и АВТ. - Химия и технология топлив и масел, №9,3, 1984. - с. 4 - 6.
7. С.Ш. Гершунц, А. Ф. Махов и др. Внедрение электродегидратов с встроенными струйными смесителями. - Химия и технология топлив и масел, №1, 1985. - с. 15 - 16.
8. Т.И. Рыкунова. Нефтяной комплекс России. Реконструкция предприятий нефтепереработки: пути реализации. - Химия и технология топлив и масел, №3, 1984. - с. 12 - 14.
9. Р.Г. Гареев. Анализ и синтез схем фракционирования нефти. - Химия и технология топлив и масел, № 5, 1995. - с. 5 - 6.
10. А.М. Данилов. Вклад российских химиков в развитие научных основ переработки нефти. - Химия и технология топлив и масел, №2, 1996. - с. 5 - 7.
11. По данным ИНФО-ТЭК. Итоги 1995 года. - Химия и технология топлив и масел, №2, 1996. - с. 8.
12. Л.А. Калинин, В.П. Запорин и др. Влияние свойств сырья коксования на качество графитированных электродов. - Химия и технология топлив и масел, №2, 1996. - с. 23 - 27.
13. С.А. Сидоров, А.Н. Коваленко и др. Модернизация вакуумной колонны установки АВТ. - Химия и технология топлив и масел, № 5, 1996. - с. 21 - 23.
14. В. И. Фокин. Решение проблемы глубокой переработки мазута. - Химия и технология топлив и масел, №5, 1996. - с. 16 - 17.