622
К 80

Капустин, А.А.Гуреев

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

для высшей школы

В. М. Капустин, А. А. Гуреев

Технология переработки нефти

Часть вторая

Физико-химические процессы

Допущено Министерством науки и образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 240100 «Химическая технология», профилю подготовки 240100 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» для бакалавров и «Химическая технология переработки нефти» для магистров

РГУ нефти и газа

.6/7 (075.8)
.514(я73)
20

Издание осуществлено при финансовой поддержке ОАО «Газпромнефть — Омский НПЗ», ОАО «Татнефть», компаний Haldor Topsoe (Дания) и Eco-Tech Inc. (Канада)

р *О. А. Черткова*

зенты:

аджиев — доктор химических наук, профессор, академик РАН, директор ута нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН.
нников — кандидат технических наук, директор Дирекции нефтепереработ- "Газпромнефть".
бов — доктор технических наук, профессор, декан химико-технологического ета, заведующий кафедрой химической технологии топлива и углеродных лов Пермского государственного технического университета.

пустин, В. М., Гуреев, А. А.
Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. зико-химические процессы.— М.: Химия, 2015.— 400 с. (Учеб- ки и учеб. пособия для студентов высших учеб. заведений).

ISBN 978—5—98109—099—8

Изложены основополагающие принципы физико-химических цессов переработки нефтегазового сырья. Сформулированы совре- ные тенденции углубления переработки нефти и производства про- тов с улучшенными экологическими характеристиками. Сделан ент на особенности рациональной переработки тяжелых нефтяных атков с учетом финансовых, экологических и маркетинговых со- ажений.
Рассмотрены технологии углубления переработки нефти и повы- ния качества нефтепродуктов.
Для студентов вузов и факультетов нефтегазового профиля. Мо- быть полезным для всех специалистов нефтегазовой отрасли про- шленности, сотрудников нефтяных компаний и государственных ргетических структур.

УДК 665.6/7 (075.8)
ББК 35.514я7

КАПУСТИН Владимир Михайлович

Заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой "Технология переработки нефти" РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, генеральный директор ОАО ВНИПИНефть, профессор, доктор технических наук, академик РАЕН, дважды лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, почетный работник ТЭК, почетный работник высшего профессионального образования РФ, почетный нефтехимик РФ, лауреат премий А. Н. Косыгина, Н. К. Байбакова, И. М. Губкина. Автор более 380 научных трудов, 15 учебников и монографий, около 90 патентов и авторских свидетельств, 275 научных статей. Под его руководством защищены 21 кандидатская и две докторские диссертации.

ГУРЕЕВ Алексей Андреевич

Профессор, доктор технических наук, действительный член Академии инженерных наук РФ, научный руководитель Научно-образовательного Центра "Битумные материалы" кафедры "Технология переработки нефти" РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, почетный работник высшего профессионального образования РФ, почетный нефтехимик РФ, лауреат премии И. М. Губкина.

Соавтор более 150 научных трудов, из них — двух монографий, 10 учебников и учебных пособий, 15 авторских свидетельств и патентов, более 100 статей в научно-технических журналах и сборниках. Под его руководством защищено 15 кандидатских диссертаций.

УДК 665.6/7 (075.8)
ББК 35.514(я73)
К20

Издание осуществлено при финансовой поддержке ОАО «Газпромнефть — Омский НПЗ», ОАО «Татнефть», компаний Haldor Topsoe (Дания) и Eco-Tech Inc. (Канада)

Редактор *О. А. Черткова*

Рецензенты:

С. Н. Хаджиев — доктор химических наук, профессор, академик РАН, директор Института нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН.
А. Л. Санников — кандидат технических наук, директор Дирекции нефтепереработки ОАО "Газпромнефть".
В. Г. Рябов — доктор технических наук, профессор, декан химико-технологического факультета, заведующий кафедрой химической технологии топлива и углеродных материалов Пермского государственного технического университета.

Капустин, В. М., Гуреев, А. А.
К20 Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы.— М.: Химия, 2015.— 400 с. (Учебники и учеб. пособия для студентов высших учеб. заведений).

ISBN 978—5—98109—099—8

Изложены основополагающие принципы физико-химических процессов переработки нефтегазового сырья. Сформулированы современные тенденции углубления переработки нефти и производства продуктов с улучшенными экологическими характеристиками. Сделан акцент на особенности рациональной переработки тяжелых нефтяных остатков с учетом финансовых, экологических и маркетинговых соображений.

Рассмотрены технологии углубления переработки нефти и повышения качества нефтепродуктов.

Для студентов вузов и факультетов нефтегазового профиля. Может быть полезным для всех специалистов нефтегазовой отрасли промышленности, сотрудников нефтяных компаний и государственных энергетических структур.

УДК 665.6/7 (075.8)
ББК 35.514я7

0/392

ISBN 978—5—98109—099—8

© В. М. Капустин, А. А. Гуреев, 2015
© РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015
© ОАО "ВНИПИНефть", 2015

КАПУСТИН Владимир Михайлович

Заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой "Технология переработки нефти" РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, генеральный директор ОАО ВНИПИНефть, профессор, доктор технических наук, академик РАЕН, дважды лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, почетный работник ТЭК, почетный работник высшего профессионального образования РФ, почетный нефтехимик РФ, лауреат премий А. Н. Косыгина, Н. К. Байбакова, И. М. Губкина. Автор более 380 научных трудов, 15 учебников и монографий, около 90 патентов и авторских свидетельств, 275 научных статей. Под его руководством защищены 21 кандидатская и две докторские диссертации.

ГУРЕЕВ Алексей Андреевич

Профессор, доктор технических наук, действительный член Академии инженерных наук РФ, научный руководитель Научно-образовательного Центра "Битумные материалы" кафедры "Технология переработки нефти" РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, почетный работник высшего профессионального образования РФ, почетный нефтехимик РФ, лауреат премии И. М. Губкина.

Соавтор более 150 научных трудов, из них — двух монографий, 10 учебников и учебных пособий, 15 авторских свидетельств и патентов, более 100 статей в научно-технических журналах и сборниках. Под его руководством защищено 15 кандидатских диссертаций.

УВАЖАЕМЫЕ ЧИТАТЕЛИ!

Выходит в свет учебное пособие "Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы". Отличительная черта настоящего издания — это высокая степень обобщения излагаемого материала и его комплексность, оценивающая экономические, экологические и технологические проблемы современной нефтепереработки. Полагаю, что сочетание в рецензируемом учебном пособии исторической информации о трудах корифеев российской и мировой нефтепереработки с перспективами ее развития обусловит необходимое долголетие данного учебного пособия. В данном издании профессорами В. М. Капустиным и А. А. Гуреевым четко определено понятие "физико-химические процессы нефтепереработки", учитывающее физические и химические взаимодействия в таких сложных системах, как нефтяные. Такой подход полностью укладывается в развиваемые научной школой проф. З. И. Сюняева представления о принципах регулирования фазовых превращений в нефтяных дисперсных системах.

Настоящая работа является результатом труда не только двух авторитетных и уважаемых профессоров РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина. В ней аккумулирован многолетний опыт работы профессоров и преподавателей всех родственных вузов нефтегазового профиля, которые успешно создают необходимый для сегодняшнего студента и аспиранта, менеджера и оператора установки учебно-методический материал.

Считаю весьма удачными и своевременными три основных оригинальных авторских нововведения в рецензируемом издании — это производственно-технологические комплексы (проектируемые и существующие на современных НПЗ), материал о развитии основных процессов полимеризации олефинов и раздел, посвященный переработке нефтяных остатков и подчеркивающий роль термогидрокаталитических процессов.

По моему мнению, объем и качество информации, содержащейся в рецензируемом учебном пособии, отвечают задачам программы соответствующей дисциплины. И в заключение отмечу удачное сочетание фундаментальности и необходимой степени доступности информации, а также хороший стиль изложения материала учебника. Это, безусловно, послужит его широкой популярности среди самого широкого круга читателей. Все изложенное выше является несомненным основанием необходимости его издания.

С. Н. Хаджиев,
директор ИНХС РАН,
академик РАН

ОАО "Газпромнефть — Омский НПЗ"

"Газпромнефть — Омский НПЗ", дочернее предприятие компании "Газпромнефть", является одним из самых современных нефтеперерабатывающих заводов России. Омский НПЗ перерабатывает более 20 млн т нефти. Глубина переработки нефти составляет 89 % (показатель является одним из лучших в отрасли), загрузка мощностей вторичных процессов близка к 100 %.

Схема Омского НПЗ включает более 40 технологических установок, в том числе две установки каталитического крекинга суммарной мощностью более 3,5 млн т в год, три установки каталитического риформинга, крупнейший в России комплекс по производству ароматических углеводородов, четыре установки гидроочистки дизельных фракций и одну установку гидроочистки бензинов каталитического крекинга. На заводе работают самая мощная в стране установка алкилирования и крупнейшая в Европе установка изомеризации легких бензиновых фракций.

Предприятие производит автомобильные, дизельные, судовые, котельные топлива, ароматические углеводороды, техническую серу, малосернистый кокс, автомобильный и бытовой газ и другие виды продукции.

Определены следующие приоритетные показатели производства на период до 2020 г., к которым стремится ОНПЗ:

— глубина переработки 93 %;
— индекс Нельсона 15,1;
— выпуск экологически чистых моторных топлив, соответствующих классу 5;
— выход светлых нефтепродуктов более 80 %;
— эксплуатационная готовность установок более 96 %.

Омский НПЗ выпускает только автомобильные бензины 4-го и 5-го классов и дизельное топливо 5-го класса.

Всемирная ассоциация по нефтепереработке (WRA) дважды — в 2010 и 2012 гг. — признавала Омский НПЗ лучшим нефтезаводом России и СНГ.

Омский нефтеперерабатывающий завод — единственный НПЗ в России, работающий на собственном катализаторе крекинга.

Омский НПЗ — предприятие топливного профиля с блоком производства масла. Омский завод смазочных материалов (ОЗСМ), расположенный на территории ОНПЗ, производственный филиал компании "Газпромнефть — смазочные материалы". На предприятии налажено производство полного цикла, включающее изготовление базовых и товарных масел, фасовку и отгрузку продукции.

Обеспечивается автоматическая фасовка более 450 наименований продукции и 1200 товарных позиций.

Сегодня Омский НПЗ является признанным лидером российской нефтепереработки, динамично развивается и внедряет новейшие технологии. Предприятие постоянно повышает эффективность и экологичность производства, а также качество выпускаемой продукции, заботясь об интересах потребителей.

TATNEFT

ОАО "Татнефть"
www.tatneft.ru

ОАО "Татнефть" — крупнейшая нефтегазодобывающая компания в Республике Татарстан и одна из ведущих нефтяных компаний в Российской Федерации.

За более чем 60-летнюю историю пройден сложный путь развития от добывающего предприятия до современного вертикально-интегрированного холдинга, в состав которого входят нефте- и газодобывающие, нефтегазоперерабатывающие и нефтехимические предприятия, организации, реализующие нефть, продукты нефтепереработки и нефтехимии, а также предприятия бурового и нефтяного сервиса. ОАО "Татнефть" имеет обширную сеть автозаправочных станций, отвечающих всем современным требованиям.

Компании в настоящее время принадлежит основная часть лицензий на разведку и добычу нефти месторождений Татарстана и пакеты акций ряда нефтехимических предприятий. Кроме этого, Компания реализует бизнес-проекты в странах ближнего и дальнего зарубежья, укрепляя сырьевую и нефтеперерабатывающую базы и расширяя рынки сбыта. Первой в России Компания приступила к разработке месторождений битумной, высоковязкой нефти.

ОАО "Татнефть" ведет строительство крупного нефтеперерабатывающего комплекса в Нижнекамске (проект "ТАНЕКО"). На предприятии возможна переработка всех сортов нефти, глубина переработки составит 96,9 %. Первая очередь запущена в 2010 г.

Производственная деятельность Компании отвечает высоким стандартам экологической и промышленной безопасности. ОАО "Татнефть" проводит социально ориентированную политику и вносит весомый вклад в развитие национальных программ по здравоохранению, образованию, спорту, поддержке малого и среднего бизнеса.

HALDOR TOPSOE
CATALYSING YOUR BUSINESS

Компания «Хальдор Топсе, АО»
http://topse.ru/

Haldor Topsoe A/S (АО "Хальдор Топсе") и его дочерние компании — это частное предприятие, деятельность которого посвящена гетерогенному катализу. Компания занимается научными исследованиями и разработками, производством и продажей катализаторов, проектированием и поставкой лицензионных каталитических установок и производств в химической и нефтехимической промышленности, а также в энергетическом секторе и природоохранных технологиях.

Компания *Haldor Topsoe* была основана в 1940 г. доктором Хальдором Топсе. Штаб-квартира компании, ее центральные исследовательские лаборатории и проектные подразделения сосредоточены в Дании. Производство катализаторов располагается в Дании и США. Представительство и дочерние компании располагаются в Хьюстоне, Нью Дели, Пекине, Токио, Бахрейне. Для укрепления технического и делового сотрудничества с российской промышленностью фирма *Haldor Topsoe* в 1991 г. открыла филиал в Москве.

Компания *Haldor Topsoe* поставляет свои технологии и катализаторы предприятиям химического, нефтехимического и энергетического сектора, в том числе для производств: аммиака, метанола, водорода, серной кислоты, гидроочистки бензина, керосина, дизельного топлива, подготовки сырья ККФ и гидрокрекинга, а также самого гидрокрекинга, очистки отходящих газов от оксидов азота, от органических примесей и CO.

Помимо развития деловых отношений с промышленными предприятиями России, компания уделяет большое внимание научному сотрудничеству, просветительской деятельности и взаимодействию с учебными институтами.

eco-tec

Advanced Resource Recovery
& Purification Solutions

Компания *Eco-Tec Inc.* (Канада)

Российское представительство:
компания "Лортэкс Эко"
www.eco-tec.com
www.lortexeco.com

Компания *Eco-Tec Inc.* занимается проектированием, конструированием и производством оборудования для очистки жидкостей и газов, в том числе очистки промышленных сточных вод.

Обладая более чем 40-летним производственным опытом, компания стремится предоставить наиболее передовые решения по вопросам ресурсосбережения, восстановления и очистки технологических потоков для предприятий промышленности по всему миру.

Предлагаемое клиентам оборудование, наряду с высокими показателями производительности, экономичности и надежности, сочетает в себе подход к рациональному использованию природных ресурсов. С 1970 г. компанией *Eco-Tec* поставлено более 2000 промышленных установок в 60 стран мира. Все проектируемое оборудование и процессы разрабатываются в тесном сотрудничестве со специалистами одного из ведущих мировых университетов — Университета Торонто — и проходят многолетние испытания на пилотных установках.

Для 63 нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводов в 18 странах, в число которых входят также российские НПЗ в Самаре и Татарстане, технология АмиПюр-Плюс® стала жизненно важным элементом, обеспечивающим экономически выгодное сохранение чистого амина и сокращение загрязнений окружающей среды.

Система очистки основана на запатентованных ионообменных смолах Recoflo®, позволяющих минимизировать размеры оборудования и обеспечить высокую эффективность извлечения термостабильных солей (ТСС) из растворов аминов.

Наряду с системами очистки растворов аминов, компания *Eco-Tec* специализируется на очистке вод от тяжелых загрязнений нефтью и нефтяными продуктами, специальной водоподготовке для получения электроэнергии на атомных электростанциях, удалении кислот из растворов химических процессов, извлечении металлов, таких как никель, алюминий, хром и других, из водных потоков гидрометаллургического производства стали и алюминия. Оборудование *Eco-Tec* нашло применение в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в процессах получения биогаза и очистки промышленных газов для повторного использования их в энергетических целях.

Модульное оборудование, собранное и испытанное до отгрузки на заводах компании, позволяет минимизировать размеры площадки для его размещения и усилия для подключения к технологической инфраструктуре клиента.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Условные обозначения и принятые сокращения 13
Предисловие 15
Глава 1. Физико-химические процессы нефтепереработки. История, классификация и перспективы развития 19
Глава 2. Основы физико-химических процессов переработки нефтегазового сырья 40
2.1. Научно-технологические основы физико-химических процессов 40
2.2. Критерии эффективности физико-химических процессов 44
2.3. Катализ и катализаторы 48
2.4. Производственно-технологические комплексы (ПТК) по переработке нефтегазового сырья 54
2.4.1. Стадия подготовки сырья 55
2.4.1.1. Физические процессы стадии подготовки сырья. Сольвентная деасфальтизация гудронов 57
2.4.1.2. Физико-химические процессы стадии подготовки сырья 60
2.4.2. Стадия производства товарной продукции 61
2.4.2.1. Физические процессы стадии производства товарной продукции 62
2.4.2.1.1. Получение товарных бензинов компаундированием 62
2.4.2.1.2. Компаундирование среднедистиллятных и остаточных топлив 63
2.4.2.1.3. Адсорбционная очистка нефтепродуктов 64
2.4.2.1.4. Депарафинизация нефтепродуктов 65
2.4.2.2. Физико-химические процессы стадии производства нефтепродуктов 68
2.4.2.2.1. Серно-кислотная очистка 68
2.4.2.2.2. Щелочная очистка 69
2.4.2.2.3. Окисление меркаптанов 71
Технология "Мерокс" 71
Технология *Fiber-Film* 72
Технология ДМД 73
Глава 3. Термические процессы переработки нефтегазового сырья 74
3.1. Научно-технологические основы термических процессов 74
3.1.1. Кинетические основы термических процессов 76
3.1.2. Механизм термических превращений углеводородов 79
3.1.3. Основы управления термическими процессами 86
3.2. Промышленные технологии термических процессов переработки нефтегазового сырья 90
3.2.1. Термический крекинг тяжелого дистиллятного или остаточного сырья под давлением 90
3.2.2. Висбрекинг (легкий термический крекинг) гудрона 93
3.2.3. Производство нефтяных пеков (пекование) 96
3.2.4. Производство технического углерода (сажи) 99
3.2.5. Коксование 102
3.2.5.1. Сырье и продукты коксования 102
3.2.5.2. Промышленные технологии коксования 106
3.2.5.2.1. Периодическое коксование 106
3.2.5.2.2. Замедленное коксование 108
3.2.5.2.3. Прокаливание кокса 115

3.2.5.2.5. Технологии непрерывного коксования в псевдоожиженном слое (*Fluidcoking* и *Flexicoking*) ... 118
Технология *Fluidcoking* ... 119
Непрерывное коксование с газификацией кокса (технология *Flexicoking*) ... 122
3.2.6. Пиролиз нефтегазового сырья ... 125
3.2.7. Термический крекинг с водородом ... 133
3.2.7.1. Гидровисбрекинг гудрона ... 133
3.2.7.2. Термогидрокрекинг во взвешенном слое адсорбента ... 134
3.2.7.2.1. Технология "Дина–крекинг" ... 134
3.2.7.2.2. Технология *Veba Combi Cracker* (VCC) ... 136
3.2.8. Термоокислительный процесс производства битумов ... 138
Глава 4. Термокаталитические процессы ... 145
4.1. Каталитический крекинг ... 147
4.1.1. История развития процесса ... 147
4.1.2. Химизм и механизм процесса каталитического крекинга ... 149
4.1.3. Сырье каталитического крекинга ... 154
4.1.4. Катализаторы крекинга ... 158
4.1.4.1. Роль цеолита и аморфной алюмосиликатной матрицы ... 159
4.1.4.2. Производство катализатора крекинга ... 160
4.1.4.3. Добавки в катализатор крекинга ... 165
4.1.5. Основы управления процессом ... 168
4.1.6. Промышленные технологии каталитического крекинга ... 169
4.1.6.1. Установка со стационарным (неподвижным) слоем катализатора 170
4.1.6.2. Установки с движущимся слоем шарикового катализатора (ТСС) 172
4.1.6.3. Установки каталитического крекинга с микросферическим катализатором ... 174
4.1.6.3.1. Установка с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора ... 174
4.1.6.3.2. Установка каталитического крекинга с лифт-реактором ... 177
4.1.6.3.3. Установка каталитического крекинга "Миллисеконд" с ультракоротким временем контакта ... 180
4.1.6.4. Технологии каталитического крекинга с максимальным выходом пропилена ... 183
4.1.6.5. Технологии каталитического крекинга остаточного сырья ... 186
4.1.6.5.1. Технология каталитического крекинга остаточного сырья с двухступенчатой регенерацией ... 186
4.1.6.5.2. Технология каталитического крекинга остаточного сырья с двумя регенераторами ... 188
4.1.7. Продукты каталитического крекинга ... 190
4.2. Каталитический риформинг ... 191
4.2.1. Химизм и термодинамика процесса ... 193
4.2.2. Катализаторы риформинга ... 194
4.2.3. Сырье процесса риформинга ... 199
4.2.4. Параметры режима процесса ... 201
4.2.5. Продукты риформинга ... 204
4.2.6. Промышленные технологии риформинга ... 205
4.2.6.1. Технология риформинга со стационарным слоем катализатора ... 205
4.2.6.2. Технологии риформинга с движущимся слоем катализатора ... 209
4.2.7. Технологии риформинга для производства аренов ... 214
4.2.8. Аппаратура и оборудование установок каталитического риформинга 219
4.2.9. Перспективы развития процесса риформинга ... 222
4.3. Изомеризация легких алканов ... 222
4.3.1. Термодинамика и химизм процесса ... 223
4.3.2. Сырье и управление процессом ... 224
4.3.3. Промышленные технологии изомеризации ... 225

Глава 5. Термогидрокаталитические процессы ..... [illegible]
5.1. Гидроочистка нефтяного сырья (нефтяных дистиллятов и остатков) 234
5.1.1. Научно-технологические основы процесса 234
5.1.2. Промышленные технологии гидроочистки нефтяного сырья 244
5.1.2.1. Гидроочистка бензиновых фракций 245
5.1.2.2. Гидроочистка керосиновой фракции 248
5.1.2.3. Гидроочистка и гидродеароматизация дизельных фракций 250
5.1.2.4. Гидроочистка вакуумных дистиллятов 255
5.1.3. Гидроочистка нефтяных остатков 258
5.1.4. Гидрирование дистиллятов вторичного происхождения и масляного сырья 262
5.1.4.1. Гидрирование бензинов вторичного происхождения 263
5.1.4.2. Гидрирование керосиновых и дизельных фракций вторичного происхождения 265
5.1.4.3. Гидрирование (гидродеароматизация) масляного сырья 266
5.2. Гидрокрекинг 267
5.2.1. Научно-технологические основы процесса 267
5.2.2. Промышленные технологии гидрокрекинга 275
5.2.2.1. Технологии процесса легкого гидрокрекинга 276
5.2.2.1.1. Технологии каталитической гидродепарафинизации дизельных фракций 276
5.2.2.1.2. Технология легкого гидрокрекинга вакуумного газойля 278
5.2.2.2. Технологии глубокого гидрокрекинга нефтяного сырья 279
5.2.2.2.1. Технологии глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора 279
5.2.2.2.2. Технологии глубокого гидрокрекинга остаточного сырья на стационарном слое катализатора 284
5.2.2.2.3. Технологии глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля и остаточного сырья в трехфазном слое катализатора 285
5.2.2.2.4. Технологии глубокого гидрокрекинга остаточного сырья с движущимся катализатором 287
Глава 6. Переработка нефтезаводских газов 293
6.1. Характеристика нефтезаводских газов 293
6.2. Осушка и очистка нефтезаводских газов 295
6.3. Разделение газов 298
6.4. Переработка нефтезаводских газов 304
6.4.1. Алкилирование изобутана олефинами 304
6.4.1.1. Химизм процесса алкилирования 305
6.4.1.2. Управление процессом алкилирования 307
6.4.1.3. Промышленные технологии алкилирования 311
6.4.1.3.1. Технологии серно-кислотного алкилирования 311
6.4.1.3.2. Технологии фтористо-водородного алкилирования 318
6.4.1.3.3. Технология алкилирования на твердом катализаторе 322
6.4.2. Полимеризация олефинов 325
6.4.2.1. Технология олигомеризации олефинов 325
6.4.2.2. Полимеризация этилена 329
6.4.2.3. Полимеризация пропилена 332
6.4.3. Изомеризация *н*-бутана 335
6.4.4. Производство оксигенатов — высокооктановых добавок к бензину 336
6.4.5. Переработка сероводорода 343
6.4.5.1. Производство серы 344
6.4.5.2. Производство серной кислоты 349
6.4.6. Производство водорода 355
6.4.6.1. Производство водорода методом паровой каталитической конверсии углеводородов 357
6.4.6.2. Промышленные технологии очистки и концентрирования водорода 362

Глава 7. Физико-химические процессы в структуре нефтепереработки 364
7.1. Физико-химические процессы, повышающие качество нефтепродуктов 364
7.1.1. Производство автомобильных бензинов с помощью физико-химических процессов 364
7.1.2. Физико-химические процессы облагораживания дизельного топлива 366
7.1.3. Получение авиационного керосина с помощью физико-химических процессов 366
7.2. Физико-химические процессы, углубляющие переработку нефти 367
7.2.1. Поточные схемы переработки мазута 367
7.2.2. Поточные схемы переработки гудрона 369
7.2.3. Физико-химические процессы в составе комбинированных установок 373
Глава 8. Экологическая безопасность физико-химических процессов переработки нефтегазового сырья и ее влияние на качество нефтепродуктов 375
8.1. Основные экологические аспекты физико-химических процессов переработки нефтегазового сырья 375
8.1.1. Методы оценки уровня загрязнения природной среды 376
8.1.2. Защита атмосферы 378
8.1.3. Защита гидро- и литосферы от загрязнений физико-химических установок переработки нефтегазового сырья 382
8.1.3.1. Защита гидросферы от загрязнений 382
8.1.3.2. Защита литосферы от загрязнений 384
8.2. Улучшение экологических свойств нефтепродуктов 387
8.2.1. Эволюция экологических требований к нефтепродуктам 387
8.2.2. Разработка технологий производства, улучшающих экологические характеристики нефтепродуктов 388
8.2.3. Производство синтетического жидкого топлива 389
Рекомендуемая литература 394

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

— активность;
— концентрация веществ;
F — характеризующий фактор;
— коэффициент диффузии;
— энергия активации;
— поверхность соприкосновения реагирующих фаз;
— фактор жесткости;
— энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал, свободная энтальпия);
— константа равновесия реакции; коксуемость сырья по Конрадсону;
$K_з$; $K_р$ — коэффициент загрузки, рециркуляции;
— константа (коэффициент) скорости процесса;
— стехиометрический коэффициент;
N_i — число молей;
— общее давление в системе;
p_i — парциальное давление i-го компонента;
R — газовая постоянная; критерий модифицирования;
T — температура;
V — реакционный объем;
— скорость процесса;
x — глубина превращения сырья;
δ — толщина диффузионного слоя;
η — динамическая вязкость;
ν — кинематическая вязкость;
$\rho_{сг}$; $\rho_{к-г}$ — плотность сырья, керосиногазойлевой фракции;
τ — время контакта;
АВО — аппарат воздушного охлаждения;
АВТ — атмосферно-вакуумная трубчатка;
АГФУ — абсорбционно-газофракционирующая установка;
АКМ — алюмокобальтмолибденовый катализатор;
АНМ — алюмоникельмолибденовый катализатор;
АССБ — автоматизированная станция смешения бензинов;
АТ — атмосферная трубчатка;
АрУ — ароматические углеводороды;
БДД — битум дорожный повышенной долговечности;
БДУ — битум дорожный улучшенный;
БК — блок компаундирования;
БКК — бензин каталитического крекинга;
БН — битум нефтяной;
БНД — битум нефтяной дорожный;
БНК — битум нефтяной кровельный;
БО — блок окисления;
БОС — биоочистные сооружения;
БПК — биохимическая потребность в кислороде;
БПС — блок подготовки сырья;
ВОК — высокооктановые компоненты;
ВСГ — водородсодержащий газ;
ВТ — вакуумная трубчатка;
ГК — гидрокрекинг;
ГО — гидроочистка;
ГПН — глубина переработки нефти;
ГФУ — газофракционирующая установка;
ДАО — деасфальтизированный остаток;
ДВС — двигатель внутреннего сгорания;
ДИГ — деизогексанизатор;
ДИПЭ — диизопропиловый эфир;
ДКО — дистиллятный крекинг-остаток;
ДСНС — дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы;
ДТ — дизельное топливо;
ЗДМ — закон действующих масс;
ЗК — замедленное коксование;
ИВ — индекс вязкости;
ИЗА — индекс загрязнения атмосферы;
ИЗПС — индекс загрязнения природной среды;
ИК — индекс корреляции;
ИОЧ — октановое число по исследовательскому методу;
ИТК — истинные температуры кипения;
КД — каталитическая дистилляция;
КДГ — совместная каталитическая дистилляция и гидрирование диеновых углеводородов;
КДЭ — каталитическая дистилляция эфиров;
КК — каталитический крекинг;

к.к. — конец кипения;
ККФ — каталитический крекинг флюид (с псевдоожиженным слоем катализатора);
КПД — коэффициент полезного действия;
КР; $КР_а$; $КР_б$ — каталитический риформинг, риформинг "на ароматику", риформинг "на бензин";
КРУ — конденсационно-ректификационная установка;
КТ — котельное топливо;
КЦА — короткоцикловая адсорбция;
ЛВГ — легкий вакуумный газойль;
ЛГК — легкий гидрокрекинг;
МН — магистральный нефтепровод;
МОЧ — октановое число по моторному методу;
МП — метилпентаны;
МСКК — миллисекундный каталитический крекинг;
МТАЭ — метил-*трет*-амиловый эфир;
МТБЭ — метил-*трет*-бутиловый эфир;
МЭА — моноэтаноламин;
НГС — нефтегазовое сырье;
НИЭ — никелевый эквивалент;
н.к. — начало кипения;
НПЗ — нефтеперерабатывающий завод;
НРК — непрерывная регенерация катализатора;
ОЗХ — общезаводское хозяйство;
ОИ — октановый индекс (дорожное октановое число), равно (МОЧ + ИОЧ)/2;
ОЧ — октановое число;
ПБВ — полимерно-битумные вяжущие;
ПДВ — предельно допустимые выбросы в атмосферу;
ПДК — предельно допустимая концентрация;
ПДС — предельно допустимые сбросы в воду;
ППФ — пропан-пропиленовая фракция;
ПТК — производственно-технологический комплекс по переработке нефтегазового сырья;
РКМ — рулонный кровельный материал;
РТ — реактивное топливо;
РФБ — реформулированный бензин;
СБВ — серобитумные вяжущие;
СВ — сточные воды;
СДА — сольвентная деасфальтизация;
ТАМЭ — *трет*-амиловый эфир;
ТВГ — тяжелый вакуумный газойль;
ТКК — термоконтактный крекинг;
ТМА — тяжелые многоядерные ароматические соединения;
ТУ — технический углерод;
ТФК — твердая фосфорная кислота;
ТФКС — трехфазный кипящий слой;
УГ — утяжеленный гудрон;
УЗК — установка замедленного коксования;
УЗФ — ультразвуковая форсунка;
УПР — упругость паров по Рейду;
ФХП — физико-химический процесс;
ХПК — химическая потребность в кислороде;
ЦЧ — цетановое число;
ШФЛУ — широкая фракция легких углеводородов;
ЭБК — эмульсия битумная катионная;
ЭЛОУ — электрообессоливающая и электрообезвоживающая установка;
ЭЧ — экологически чистый.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Трудно переоценить роль нефти и газа в жизни современного общества, даже несмотря на достаточно обоснованные оценки ограниченности их запасов и бурное развитие современной мировой энергомодернизации — энергетики на базе биомасс, ветряных и солнечных (например, европейская программа Desertec) электростанций и, естественно, ядерной энергетики. Кроме того, современное использование нефти и газа — самый цивилизованный путь применения этого удивительного и бесценного богатства. Ведь основную его часть — газ, моторные, газотурбинные, котельные и другие виды топлива, кокс — человечество просто сжигает!!!

Несмотря на строительство и ввод в эксплуатацию в последние годы ряда нефтеперерабатывающих предприятий в России, основное внимание уделяют реконструкции действующих предприятий и строительству на их площадях новых, современных, эффективных производственно-технологических комплексов, позволяющих выпускать конкурентоспособную на мировом рынке продукцию.

В последние годы развитие мировой и отечественной нефтепереработки проходило в направлении ужесточения требований к экологической чистоте нефтепродуктов, что послужило толчком к созданию новых процессов, технологий, оборудования, катализаторов, стандартов и т. д.

Авторы данного учебного пособия постарались учесть современные тенденции и традиционные приоритеты развития фундаментального университетского образования, российского высшего нефтегазового образования, идеологию созданных ранее и создаваемых сегодня фундаментальных учебников, многолетний опыт преподавания соответствующей дисциплины в РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина и в других ведущих вузах нефтегазового профиля, а также последние научно-технические разработки и тенденции развития российской и мировой нефтепереработки. В настоящем учебном пособии проанализированы и использованы применительно к современному уровню развития нефтегазопереработки основные учебно-методические приемы и принципы, заложенные в фундаментальных учебниках С. Н. Обрядчикова и Е. В. Смидович, которые выдержали неоднократные издания и снискали заслуженное признание в широких кругах нефтепереработчиков, а также замечания и пожелания читателей первого издания нашей книги. Безусловно, студенты и все другие читатели, приступая к ознакомлению с материалом настоящего учебного издания, должны обладать необходимыми знаниями в объеме основных фундаментальных вузовских дисциплин естественно-научного и профессионального циклов подготовки по направлению "Химическая технология"

и профиль "Химическая технология природных энергоносителей и угл
родных материалов". Авторы стремились добиться максимальной сте
ни обобщения материала, что характерно именно для университетско
образования, и одновременно не упустить небольшие, но значимые при
ципиальные технологические или иные особенности подходов, явлен
и процессов; во главу угла было поставлено понимание сути происхо
щего в ходе технологического процесса, возможностей его регулирован
и тенденций развития.

Достигнутый высокий научно-практический уровень развития росс
ской нефтеперерабатывающей промышленности связан с плодотворн
деятельностью таких выдающихся российских ученых и педагогов,
Н. Д. Зелинский, В. Н. Ипатьев, Н. А. Несмеянов, Н. Н. Семен
П. А. Ребиндер, С. Н. Хаджиев, Н. И. Черножуков, С. С. Наметк
С. Н. Обрядчиков, И. Л. Гуревич, С. Р. Сергиенко, К. К. Па
А. И. Скобло, Е. В. Смидович, З. И. Сюняев, М. С. Левинтер, Г. М. Па
ченков, А. А. Гуреев, Э. Ф. Каминский, А. К. Мановян и многих-мно
других талантливых профессоров, доцентов, научных работников и и
женеров.

Следует отметить также особую роль в становлении и формирован
современного уровня развития российской нефтеперерабатывающей п
мышленности ряда ведущих отечественных производственников и упр
ленцев: Н. К. Байбакова, В. С. Федорова, Н. В. Лемаева, Л. Е. Злотни
ва, Н. М. Дюрика, Е. Д. Радченко, В. А. Рябова и др.

Для характеристики эффективности работы НПЗ используют пока
тели величины отбора "светлых" (С) и глубины переработки (Г). Эти п
казатели [в % (мас.)] рассчитывают по следующим формулам:

$$С = \frac{(Б + К + Д + А + ЖП + СГ + Р)}{Н_с}100;$$

$$Г = \frac{(Н - ТМ - Т - П)}{Н_с}100,$$

где Б, К, Д, А, ЖП, СГ, Р — количество получаемых на НПЗ бензина, керосина, дизельного топл
ароматических углеводородов, жидких парафинов, сжиженных газов, растворителей, тыс. т/
$Н_с$ — количество перерабатываемого на НПЗ сырья, тыс. т/год; ТМ — количество выработанного
почного мазута, тыс. т/год; Т — топливо на нужды НПЗ; П — безвозвратные потери сырья, тыс. т/

В России показатели глубины переработки нефти (в среднем око
70–74 %) значительно ниже, чем в развитых странах (85–95 %).

Замена топочного мазута (котельного топлива) другими видами то
лива (углем, газом), развитие физико-химических (так называемых дес
руктивных или вторичных) процессов, значительное повышение отбо
"светлых" дистиллятных нефтепродуктов, увеличение доли нефтепроду
тов в экспортном потенциале страны — это приоритетные задачи росси
ской топливно-энергетической отрасли на ближайшие годы. Углублен
переработки нефти в РФ будет происходить, очевидно, за счет строите
ства установок гидрокрекинга (процесс предназначен для дополнител
ного производства дизельного и реактивного топлив), каталитическо
крекинга (процесс ориентирован на максимальное производство бензи

и жирного, олефиносодержащего газа) и коксования. Важнейшее направ
ление углубления переработки нефти — переработка гудрона (остатка, вы
кипающего выше 500–540 °С), для чего необходимо строительство уста
новок гидрокрекинга остатков, а также коксования и газификации для
получения дополнительной энергии.

Другая важная задача российской нефтепереработки — повышение ка
чества нефтепродуктов. Для автомобильных бензинов это означает уве
личение октанового числа и снижение содержания в них олефиновых
[до 14 % (мас.)] и ароматических углеводородов [с 40–45 до 25–30 % (мас.)],
бензола [с 5 до 1 % (мас.) и ниже] и сернистых соединений. До настоящего
времени в России основным высокооктановым компонентом товарного
автомобильного бензина служит риформат — продукт установок катали
тического риформинга, высокая октановая характеристика которого свя
зана с повышенным, по сравнению с бензиновыми фракциями других
технологических процессов, содержанием нежелательных с экологической
точки зрения ароматических соединений. Для его снижения в товарных
бензинах необходимо изменить роль процесса риформинга, увеличив про
изводство высокооктановых изопарафиновых компонентов.

Для дизельных топлив целесообразно продолжать снижение содержа
ния в них сернистых соединений для доведения этого показателя до уров
ня европейских стандартов [0,001 % (мас.)], повышать цетановое число
до уровня не ниже 51 пункта, ограничить содержание полициклических
ароматических соединений. В достижении этих целей решающая роль
принадлежит физико-химическому процессу — гидроочистке, с помощью
которой можно не только понизить содержание сернистых компонентов,
но и осуществить общее облагораживание сырья — снизить содержание
азотистых соединений, гидрировать олефиновые и ароматические
компоненты.

Важнейшая современная тенденция российской нефтепереработки,
связанная как с постоянным изменением качества нефтей, поступающих
на переработку, так и непрерывно растущими требованиями потребите
лей к уровню качества товарных нефтепродуктов, — это создание произ
водственно-технологических комплексов, включающих помимо основных
физико-химических процессов стадию подготовки сырья для переработк
и стадию производства товарной продукции.

Все большую роль в мировой практике приобретает кооперация неф
теперерабатывающих и нефтехимических производств. Так, например,
на некоторых НПЗ строят установки двойного назначения: риформинга
и каталитического крекинга. Процесс риформинга можно использовать
для получения высокооктанового компонента бензина (нефтепереработ
ка) или для получения таких ароматических углеводородов, как бензол,
толуол и ксилолы (сырье для нефтехимии). Каталитический крекинг
позволяет получить высокооктановый компонент бензина и пропилен
(сырье для нефтехимии). Следовательно, совмещение установок нефте
переработки и нефтехимии делает возможным более гибко осуществлять
загрузку установок и выпуск конкурентоспособной продукции. Эти тен
денции требуют дальнейшего развития, что послужит, несомненно,
повышению рентабельности предприятий.

С/392.

Правительство РФ определило ближайшие цели развития отечествен-
ной нефтепереработки, которые обязательны для выполнения всеми
независимо от форм собственности, российскими вертикально-интегри-
рованными нефтяными компаниями:

— стабилизация объема переработки нефти;

— увеличение глубины переработки нефти не менее чем до 85 %;

— сокращение производства топочного мазута до 13–14 млн т/го
с резким сокращением доли мазута для нужд энергетики (с 10 д
6,5 млн т/год) и увеличением доли бункеровочного (судового) топли
(с 4 до 8 млн т/год);

— умеренный рост производства автомобильных бензинов — увел
чение на 25 % (до 41 млн т/год);

— значительный рост производства дизельного топлива — на 40 %
(с реализацией на внутреннем рынке до 45 млн т/год) и авиационно
керосина — в 2 раза.

Для их достижения необходимы разработка и неукоснительное выпол
нение соответствующих научно-технических и производственных пр
грамм, инновационных технологий.

Уверены, что читателя после изучения материала настоящего издани
заинтересует поиск и разработка перспективных способов совершенств
вания существующих технологий, а также создание новых.

Авторы выражают искреннюю признательность рецензентам книги
С. Н. Хаджиеву, А. Л. Санникову и В. Г. Рябову, чей учебно-методически
и научно-производственный опыт позволил сделать критический и одн
временно конструктивный анализ издания и чьи советы в значительно
мере повысили его качество.

Наша отдельная благодарность — всем профессорам, преподавателя
и сотрудникам кафедры "Технология переработки нефти" РГУ нефти и га
имени И. М. Губкина за ценные замечания и рекомендации при подг
товке настоящего учебного пособия.

Глава 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ. ИСТОРИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Развитие физико-химических процессов нефтепереработки берет свое начало с процесса крекинга, наиболее старая форма которого — процесс пиролиза. Первые заводы пиролиза были построены в России (в Киеве и Казани) еще в 70-х годах XIX в.

Пиролизу подвергали преимущественно керосиновые фракции с целью получения светильного газа. Позднее, в 90-х годах XIX в. русские исследователи А. А. Летний и А. Н. Никифоров выделили из смолы пиролиза индивидуальные ароматические углеводороды — бензол и нафталин. Однако в основном пиролиз получил промышленное развитие во время первой мировой войны, когда возникла огромная потребность в толуоле — сырье для производства взрывчатого вещества тротила.

К 1940 г. за рубежом был разработан новый процесс — каталитический риформинг, который позволял получать более высокие выходы ароматических углеводородов, чем пиролиз.

Развитие нефтехимической промышленности вновь возродило пиролиз, но уже для получения газа, богатого непредельными углеводородами. За последние годы пиролиз стал одним из основных процессов получения сырья для нефтехимического синтеза. Таким образом, развитие пиролиза за почти столетие прошло своего рода "цикл" — от получения светильного газа до выработки газообразного нефтехимического сырья.

Значительно позже началось промышленное развитие процесса термического крекинга под давлением. Процесс крекинга изобрел русский инженер В. Шухов в 1891 г.

В конце XIX в. появились первые автомобили. Быстрое развитие автомобильной промышленности, а также рост производства электроэнергии изменили роль бензиновых и керосиновых фракций на мировом рынке: бензин из балласта производства превратился в основной продукт, а роль керосина, используемого ранее почти исключительно для освещения, стала неуклонно падать. Еще более резко возросла потребность в бензине перед Первой мировой войной, что обусловлено было интенсивным развитием авиации: бензина, получаемого прямой перегонкой нефти, стало уже недостаточно.

Начальная потребность в бензине была удовлетворена объемом пр дукции процесса термического крекинга, первая установка которого бы построена в 1913 г. в США известным американским инженером В. Ба тоном (так называемый "куб Бартона"). Бензин термического крекин имел более высокое октановое число (60–65) по сравнению с прямог ным бензином (55–60) и быстро завоевал популярность у автомобилист

В России установки термического крекинга появились в 30-е годы XX В 1950-х годах возникла тенденция к утяжелению сырья термическо крекинга. Это было вызвано возрастающим спросом на керосиногазо левую фракцию, используемую как дизельное топливо, а также развит ем процессов каталитического крекинга и риформинга. В этих процесс получали бензины значительно более высокого качества, чем в результа термического крекинга. Значение процессов термического крекинга п давлением для получения бензина было утрачено.

Процесс коксования нефтяных остатков развивали по двум направл ниям: для получения дополнительного количества дистиллятных "св лых" нефтепродуктов и для получения кокса (20-е годы XX в.), исполь емого для изготовления электродов.

С конца 1930-х годов в нефтеперерабатывающую промышленно интенсивно внедряют каталитические процессы. Из них наибольшее ра пространение получил каталитический крекинг на алюмосиликатных тализаторах.

Промышленный процесс каталитического крекинга разработан фра цузским инженером Ю. Гудри. Первая установка Гудри была сооруже в конце 30-х годов XX в. в США. Несколькими годами позже в нефтер рерабатывающей промышленности были введены в эксплуатацию бол совершенные установки с движущимся слоем катализатора.

Внедрение процесса каталитического крекинга и использование е продукции сыграло значительную роль во время Второй мировой войн на основе бензина каталитического крекинга было налажено массовое пр изводство высокооктанового авиационного бензина. В этот же пери часть установок работала для получения газа, богатого бутиленом, кот рый использовали для производства бутадиенового каучука. В качест сырья крекинга применяли керосиногазойлевые фракции. По окончан войны, когда потребность в авиационном бензине упала, а спрос на кер синогазойлевые (дизельные) фракции возрос, установки каталитическ го крекинга перевели в основном на переработку утяжеленного сырья (в куумного газойля) для получения высокооктанового автомобильного бе зина. В настоящее время преобладает именно этот вариант их работ Начало перевода промышленных установок каталитического крекин в 60-х годах XX в. на цеолитсодержащие катализаторы позволило знач тельно интенсифицировать этот процесс по выходу бензина. Выдающую роль в становлении российских каталитических и гидрогенизационных те нологий сыграл русский ученый В. Н. Ипатьев (1867–1952 гг.).

Примерно в одно время с каталитическим крекингом появился ка литический риформинг. В основе этого процесса лежит открытое ро сийским ученым Н. Д. Зелинским в 1911 г. каталитическое превращен шестичленных нафтеновых соединений в ароматические углеводоро

Первая установка каталитического риформинга была введена в эксплуа цию в 1940 г. Выше упоминалось, что в годы Второй мировой войны на таких установках получали толуол, выход которого был намного выше, чем при пиролизе. Бензин каталитического риформинга после выделения толуола служил компонентом авиационного бензина.

По мере развития промышленного нефтехимического синтеза значение каталитического риформинга, которое снизилось непосредственно после войны, начинает быстро и неуклонно возрастать. Процесс используют для получения важнейших ароматических углеводородов — бензола, толуола и ксилолов. В то же время каталитический риформинг остался одним из ведущих для производства высокооктановых автомобильных бензинов; его продолжают совершенствовать на основе внедрения новых активных и селективных катализаторов.

Один из ранних промышленных процессов переработки крекинг-газа — получение изооктана методом каталитической полимеризации бутиленов и последующего гидрирования. Установки этого типа строили на базе установок термического крекинга в середине 30-х годов XX в.; несколько позднее, по мере развития каталитического крекинга, они стали уступать место установкам каталитического алкилирования. Каталитическим алкилированием изобутана бутиленами также можно было получать высокооктановый компонент авиационных бензинов, обогащенный изооктаном; при этом технологическая схема оказалась проще, а расход ценных олефинов — вдвое меньше. Осуществление алкилирования было возможно только на заводах с установками каталитического крекинга, газ которого обогащен изобутаном.

Значительный спрос на авиационные бензины высокой сортности привел к разработке процесса каталитического алкилирования бензола олефинами, в первую очередь пропиленом. Изопропилбензол (кумол) получали этим способом на заводах примерно до начала 50-х годов XX в. В последующие годы этот процесс стали использовать в основном для получения фенола и ацетона путем окисления кумола кислородом воздуха и последующего разложения получаемого гидропероксида кумола.

Процесс изомеризации легких парафиновых углеводородов преследует две цели: увеличение ресурсов изобутана для процесса алкилирования путем изомеризации *н*-бутана и повышение октанового числа бензина за счет изомеризации легких бензиновых фракций (*н*-пентана и *н*-гексана). Оба этих процесса появились в 40-х годах XX в. В качестве сырья используют также рафинаты после извлечения из риформата ароматических углеводородов.

В конце 20-х годов XX в. в Германии, не обладавшей нефтяными ресурсами, стали внедрять промышленный процесс деструктивной гидрогенизации твердых горючих ископаемых (бурого и каменного угля) и смолы, получаемой при полукоксовании углей. Процесс широко использовали во время Второй мировой войны, несмотря на его дороговизну, обусловленную большим расходом водорода и чрезвычайно высоким давлением (30–70 МПа), требующим металлоемкого оборудования. После войны деструктивная гидрогенизация практически не нашла применения вследствие низких технико-экономических показателей процесса при-

менительно к тяжелым нефтяным остаткам. Пять таких установок из ч тырнадцати, работавших в Германии в период Второй мировой войн были получены по контрибуции Советским Союзом. Однако ни одна них не заработала для деструктивной гидрогенизационной переработ углей, прежде всего, это было обусловлено низкими ценами на неф в тот период и, следовательно, неэффективностью производства жидк дистиллятов из углей. Однако в последние годы происходит возрожден этого процесса под названием Veba Combi Cracker (разработка компан *BP* и *KBR*). По своей сути он стал разновидностью процесса термогидр крекинга, описанного в разделе 3.2.3 настоящего издания.

Увеличение доли сернистых нефтей в общем объеме нефтедобычи пр вело к широкому развитию гидрогенизационных процессов, в первую оч редь гидроочистки "светлых" нефтепродуктов.

С 1959 г. на нефтеперерабатывающих заводах появилась новая мод фикация процесса деструктивной гидрогенизации на гетерогенных кат лизаторах — гидрокрекинг. Этот процесс, отличающийся значитель меньшим давлением (15–20 МПа) по сравнению с предыдущими разр ботками и умеренным расходом водорода, позволил достаточно экон мично получать из низкокачественного тяжелого нефтяного сырья бе зин, дизельное, реактивное и малосернистое котельное топливо.

С начала 50-х годов XX в. началось интенсивное развитие процесс нефтехимического синтеза. В результате некоторые процессы нефтепер работки, ранее служившие только для получения компонентов моторн топлив, приобрели новое назначение. Так, каталитический риформи в значительной степени стал и способом получения индивидуальных ар матических углеводородов; термический крекинг использовали для пол чения не только котельного топлива, но также сажевого сырья и α-ол финов. Алкилирование бензола олефинами стали проводить для получ ния кумола (перерабатываемого в фенол и ацетон) и этилбензола (для д гидрирования в стирол). Процессы получения топливных компонент тесно переплелись с процессами производства сырья для нефтехимии. Ро нефти, газа и газоконденсатов как химического сырья неизмеримо во росла. Сегодня ограниченность мировых запасов нефти заставляет изы кивать для получения моторных топлив дополнительные ресурсы, так как природный газ и твердые горючие ископаемые — уголь, сланцы, то и др.

В 1970-е гг. в России началось строительство крупнотоннажных и ко бинированных технологических установок. Если в первые послевоенн годы строили установки первичной перегонки мощностью 1–2 млн в год, то в 70-е годы XX в. были введены в эксплуатацию установки и АВТ, перерабатывающие 6–8 и даже 10 млн т нефти в год. В это же вре началось внедрение таких важных процессов облагораживания "светлы нефтепродуктов, как каталитический риформинг бензинов и гидроочист дизельного топлива. Было организовано масштабное производство ар матических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) с использован ем процессов каталитического риформинга и экстракции. Единичн мощность установок каталитического риформинга и гидроочистки дизел ного топлива в первые годы строительства была небольшой, одна

позднее она была увеличена в 2–3 раза. В это же время были построены первые российские установки замедленного коксования и каталитического крекинга в кипящем слое катализатора.

В 1970–1980-х гг. на заводах Советского Союза были построены и введены в эксплуатацию крупнотоннажные производства по лицензиям ведущих западных компаний и институтов (*UOP*, *IFP* и др.) — комбинированная установка каталитического риформинга и гидроочистки дизельного топлива "ЖЕКСА" на Ново-Уфимском НПЗ, первая установка каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора CCR на Новобакинском НПЗ, установка гидрокрекинга на НПЗ "Уфанефтехим". В 1983 г. были введены в эксплуатацию мощные комплексы по производству ароматических углеводородов на Омском НПЗ и НПЗ "Уфанефтехим", строительство которых позволило полностью обеспечить потребности страны в бензоле, толуоле и ксилолах.

В те же 70–80-е годы XX в. на нескольких нефтеперерабатывающих заводах России, Белоруссии, Казахстана и Украины были построены комбинированные технологические установки по неглубокой переработке нефти ЛК-6у, на которых проводили процессы обессоливания, первичной перегонки нефти, каталитического риформинга бензинов, гидроочистки дизельного топлива и авиационного керосина, газофракционирования. В этот же период были созданы комбинированные системы глубокой переработки нефти типа КТ, в состав которых входили секции вакуумной перегонки мазута, гидроочистки вакуумного дистиллята, каталитического крекинга и висбрекинга. Эти системы были сооружены на Мажейкяйском НПЗ (Литва), Павлодарском НПЗ (Казахстан) и Омском НПЗ. В середине 80-х годов XX в. был введен в эксплуатацию новый нефтеперерабатывающий завод в г. Ачинске (Красноярский край), который решил проблему обеспечения топливом районов Центральной Сибири.

С 60–70-х годов XX в. в результате научно-технического прогресса и бурного развития мировой промышленности на первый план стали выходить природоохранные проблемы. И с этого времени именно они стали определять дальнейшее развитие нефтепереработки, разработку и внедрение новых технологических решений. Защита атмосферы, гидросферы и литосферы стала основным критерием как функционирования всех технологических процессов и предприятий в целом, так и разработки нормативных документов по применению нефтепродуктов.

К 1987 г. СССР, являясь ведущей страной мира по добыче нефти и газоконденсата (624,2 млн т в год), перерабатывал на 44 нефтеперерабатывающих предприятиях 483,2 млн т нефти в год. 27 российских НПЗ приняли в то время 312 млн т нефти и газоконденсата. Это был пик экстенсивного развития российской нефтепереработки, характеризовавшейся ее низкой глубиной (~64 %). Доля сырья, используемого в России в физико-химических (вторичных) процессах, по отношению к объемам нефти, перерабатываемой на установках первичной перегонки, составляла в то время меньше 40 % (в США — 168 %). Вместе с тем, достаточно мощно развивалась нефтехимия, позволявшая комплексно использовать нефтегазовое сырье и получать многообразные химические производные, полимерные

материалы, поверхностно-активные вещества и т. д. Так, на 19-ти НП Советского Союза выпускали ароматические углеводороды, а 15 предпр ятий имели крупные нефтехимические производства.

Однако уже тогда стала очевидной неразвитость российской нефтепе рерабатывающей промышленности, слабо использующей углубляющ и облагораживающие процессы, большинство которых по своей сути физико-химические. Усугубили сложную ситуацию и произошедш в конце 80-х–начале 90-х годов прошлого столетия радикальные полит ко-экономические изменения в стране: распад СССР, переход к рыно ной экономике. Это привело к резкому сокращению объемов добычи переработки нефти, выпуска товарной продукции.

Серьезные организационно-экономические изменения в развит нефтеперерабатывающей промышленности России произошли в нача 90-х годов XX в. Возникли первые крупные вертикально-интегрирова ные нефтяные компании (ВИНК) — "Лукойл", "Роснефть", "Татнефт и др. Практически все российские НПЗ, за небольшим исключением, вош ли в состав этих ВИНК. Стратегию и тактику деятельности НПЗ, а следо вательно, и всей российской нефтепереработки стали определять финан совые интересы этих компаний.

В 2000–2005 гг. было завершено сооружение крупных производст строительство которых было начато еще в начале 90-х годов XX в. Бы введены в эксплуатацию комплексы глубокой переработки нефти на Пер ском НПЗ (на базе установки гидрокрекинга T-Star) и в ОАО "Яросла нефтеоргсинтез" (на базе установки гидрокрекинга), каталитического р форминга с движущимся слоем катализатора "CCR" на НПЗ в г. Ксто Новые установки каталитического крекинга были построены на НП в Рязани и Нижнекамске, серно-кислотного алкилирования — в Омск Рядом ведущих нефтяных компаний и НПЗ были осуществлены меро риятия по резкому улучшению качества товарной продукции — автом бильных бензинов и дизельного топлива, начат выпуск продукции, соо ветствующей европейским стандартам Евро-4 и Евро-5. Одним из этап решения этой задачи стало строительство целого ряда новых установо изомеризации легкого бензина.

Физико-химические процессы (ФХП) переработки нефтегазово сырья характеризует протекание, наряду с физическими процессами (те ло- и массообмена, сепарации, сорбции и т. п.) химических реакций (ко денсации или присоединения, деструкции или крекинга, замещения, из меризации и др.), что позволяет регулировать объемы и качество про водимых нефтепродуктов. Это принципиально отличает их от процесс основанных на получении компонентов товарных нефтепродуктов физ ческими процессами (без изменения структуры углеводородных и гетер атомных молекул сырья).

Таким образом, компонент товарного нефтепродукта, получаемы в результате физико-химического процесса, имея одинаковый фракц онный состав с компонентом, полученным после ректификации, мож существенно отличаться по строению молекул (групповому химическо составу) и физико-химическим свойствам. Продукты, полученные в р зультате физических процессов переработки нефтегазового сырья, сод

т в своем составе лишь природные (нативные) соединения и только определенной концентрации, которую можно несколько варьировать при выработке товарных нефтепродуктов.

Использование физико-химических процессов в значительной мере способствует расширению ресурсов большинства товарных нефтепродуктов, например моторных топлив. Так, применение современных термогидрокаталитических процессов позволяет вырабатывать из традиционного нефтяного сырья на 25–30 % (мас.) больше моторных топлив и более высококачественных, чем при его прямой перегонке с ректификацией физический процесс).

Итак, какие же процессы можно отнести к физико-химическим? Условно приняв за основу классификации присутствие в реакционной зоне процесса высокотемпературного поля, катализаторов и водорода, можно выделить три основные группы процессов:

— термические;
— термокаталитические;
— термогидрокаталитические.

Классификация физико-химических процессов переработки нефтегазового сырья представлена на схеме, приведенной ниже:

Отдельно целесообразно и логично выделить переработку всех нефтезаводских (суммы попутных нефтяных, а также технологических) газов, собираемых на нефтеперерабатывающем предприятии со всех технологических установок.

Необходимость обеспечить качественным сырьем процессы нефтепереработки и нефтехимии, а также повысить качество товарных нефтепродуктов определяет широкое использование на НПЗ как физических (например, технологий очистки, разделения, компаундирования и др.), так и физико-химических процессов (например, гидрирования, окисления или полимеризации) переработки НГС. Важнейшая часть процессов на современных НПЗ — это процессы квалифицированной переработки нефтезаводских газов в ценные компоненты товарных нефтепродуктов. Кроме того, современные НПЗ (с точки зрения рентабельности и необходимости достижения высоких технико-экономических показателей) должны иметь в своем составе группу нефтехимических процессов. Таких, например, как производство полиэтилена и (или) полипропилена, ароматических углеводородов и т. п.

Термические процессы. К термическим процессам, проводимым при высоких температурах в зоне реакции (до 900–1000 °С), относят: терми-

ческий крекинг под давлением и висбрекинг печной и с выносной ка
рой; термогидрокрекинг под давлением в присутствии водорода; коко
вание; пиролиз; производство технического углерода и пека; битумн
производство. Необходимо отметить, что практически в ходе всех терм
ческих процессов протекают термоокислительные реакции. Это связа
с тем, что в классической химии к реакциям такого типа относят не тол
ко реакции образования кислородсодержащих соединений, т. е. реакц
присоединения кислорода, но и реакции отщепления протонов от мол
кул, сопровождающиеся конденсацией последних.

Классификация термических процессов переработки нефтегазово
сырья представлена ниже на схеме.

Термический крекинг под давлением (2–4 МПа). Это первый термич
ский процесс, который позволил резко увеличить производство бензин
в начале XX в., что сыграло огромную роль в развитии мирового авто
билестроения. Процесс предназначен для производства компонента т
варных автомобильных бензинов из остаточных продуктов (например, м

утов), вторичных или тяжелых дистиллятных фракций, а также их сме
ей. В настоящее время процесс относят к разряду малоэффективных
неперспективных.

Висбрекинг — процесс легкого термокрекинга при давлении до 2 МПа
температурах до 500 °С. Предназначен для получения из тяжелых
нефтяных остатков (например, гудронов) компонентов котельных топлив
уровнем вязкости, соответствующим нормативным требованиям. Полу
маемые в ходе процесса тяжелые дистилляты используют как сырье для
производства специальных углеродных материалов (например, пеков).
Процесс висбрекинга применяют на НПЗ для переработки части гудро
нов (остающихся по балансу от использования гудрона в коксовании,
производстве масел и битумов и др.) — остатков вакуумных блоков по
перегонке мазутов. Этот процесс актуален только для нефтеперерабаты
вающих предприятий с низкой глубиной переработки. При введении в тех
нологическую схему предприятия процессов гидрокрекинга или коксова
ния гудронов установки висбрекинга, как правило, выводят из эксплуата
ции.

Бензины термических процессов для использования их в приготовле
нии смесевых товарных автомобильных бензинов должны быть подверг
нуты гидроочистке от сернистых соединений и каталитическому гидри
рованию для удаления олефиновых углеводородов.

Процесс термогидрокрекинга в присутствии водорода осуществляют
по двум типам технологий — гидровисбрекинга и термогидрокрекинга
под давлением.

Гидровисбрекинг тяжелого остаточного сырья проводят в тех же усло
виях, что и висбрекинг, но в присутствии водорода и при повышенном
давлении. Промышленных технологических установок этого процесса
пока нет, однако ведущие компании активно их разрабатывают с целью
получить с высоким выходом "светлые" дистиллятные фракции с наимень
шим содержанием серы. Присутствие водорода, практически не участву
ющего в образовании целевых продуктов, позволяет обрывать процессы
зарождения радикалов молекул и предотвращать таким образом развитие
реакций уплотнения, асфальтенообразования и др. Процесс осуществля
ют под давлением ВСГ около 20–25 МПа и при температурах 400–450 °С.

Термогидрокрекинг под давлением — процесс, направленный на пере
работку остатков перегонки тяжелых нефтей с целью получения светлых
нефтепродуктов. Процесс протекает при 350–550 °С, давлении выше
20 МПа в среде водорода. Представляет собой обновленный вариант тех
нологии деструктивной гидрогенизации твердых горючих ископаемых,
разработанной в Германии в 30-х годах XX в.

Коксование — это процесс термической переработки нефтяных остат
ков и их смесей с тяжелыми газойлями при невысоком избыточном дав
лении (до 0,2–0,3 МПа) с целью производства светлых нефтепродуктов
и нефтяного кокса.

Тенденции развития перечисленных термических процессов (терм
крекинг, висбрекинг, коксование, пиролиз, производство битумов, техни
ческого углерода и пеков и др.) и соотношение их мощностей в регионах
мира различны.

Например, в США, преследующих цели максимального производ автомобильных бензинов, процесс коксования развивали преимуществе но для получения легких дистиллятов и их последующего гидрооблагор живания. В России процесс коксования применяют в основном для удо летворения потребностей в электродном нефтяном коксе. Достаточн сложное положение с производством в России наиболее ценных для ал миниевой и электродной промышленности видов нефтяных кокс (КНПС-СМ, КНПС-КМ). Особенно остро стоит вопрос с организаци производства прокаленного игольчатого кокса для электродной промы ленности, который сегодня полностью импортируют.

Пиролиз — термопереработка нефтегазового сырья (от газообразно до жидкого) при температурах 700—900 °С и невысоком давлении с цел получения олефиносодержащего газа (служащего сырьем для процесс полимеризации, алкилирования и производства различной продукц нефтехимии).

Производство битумов — предназначено для получения дорожн (около 80 % объема производства); строительных (около 10 %), кровельн (около 10 %) и других марок битумов путем термоокисления тяжел нефтяных остатков и их смесей с рядом технологических полупродукт (экстрактами селективной очистки масел, асфальтитами процесса деа фальтизации, смолами пиролиза, крекинг-остатками и др.) при темпе турах 230—270 °С кислородом воздуха (до 100 нм^3/м^3 сырья). По способ производства различают остаточные, окисленные (более 95 %) и комп ундированные битумы. Наиболее перспективны компаундированные б тумы и продукты на их основе — полимерно-битумные вяжущие и биту ные эмульсии, качество которых позволяет удовлетворять все возраста щие требования потребителей (прежде всего, дорожную ремонтно-стр ительную отрасль хозяйства).

Производство технического углерода и пека. Процесс термообработ жидкого или газообразного сырья (продуктов пиролиза, крекинга, кок вания, экстракции и др.) протекает при температурах 320—450 °С (для пе или до 2000 °С (для технического углерода). Существующие печной, ди фузионный или термический способы производства технического уг рода (сажи) включают стадии разложения сырья с образованием техн ческого углерода, охлаждения сажегазовой смеси, улавливания из н сажи, очистку и грануляцию последней. Из-за высокой рентабельнос производство технического углерода еще во времена СССР было орга зационно выделено в самостоятельную структуру. После распада СС объем производства технического углерода, как и битума, упал поч в 4 раза. При этом мировая промышленность технического углерода в рабатывает сегодня более 11 млн т/год продукции, непрерывно соверше ствуя технологии производства и повышая качество продукции.

Получение нефтяных пеков осуществляют в течение несколь часов в каскаде реакторов автоклавного типа из высокоароматизован го сырья при непрерывном перемешивании с помощью инертного и природного газа с последующим вакуумированием и разгазирован продукта.

Термокаталитические процессы. Одновременное использование в пе работке нефтегазового сырья высоких температур (до 500 °С) и катали торов характерно для термокаталитических процессов, к которым от носят: каталитический крекинг, каталитический риформинг бензиновых фракций и изомеризацию жидких *н*-парафиновых углеводородов C_5—C_6.

На схеме, приведенной ниже, представлена классификация термока талитических процессов переработки нефтегазового сырья.

Каталитический крекинг тяжелых газойлевых фракций, нефтяных ос татков, а также их смесей при температурах 470—540 °С на алюмосиликат ных цеолитсодержащих катализаторах с целью получения высокооктано вых компонентов бензина с одновременным образованием газа, обога щенного пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями, явля ется одним из важнейших физико-химических процессов, обеспечиваю щих углубление переработки нефти и выработку компонентов автомобиль ного бензина и дизельного топлива. В мировой практике строительство установок каталитического крекинга "флюид" (ККФ) осуществляют, как правило, с предварительной гидроочисткой сырья. В последние годы эта тенденция получила развитие и на ряде НПЗ России в виде создания про изводственно-технологических комплексов (раздел 2.4). В настоящее вре мя каталитический крекинг работает в двух направлениях — с получени ем максимального количества или высокооктанового бензина, или про пилена в зависимости от потребностей рынка нефтепродуктов.

Производство высококачественных, экологически чистых автомобиль ных бензинов требует дооборудования установок каталитического крекин га (действующих и вновь проектируемых) блоками гидроочистки бензи на. В состав производственно-технологических комплексов каталитиче ского крекинга входит блок алкилирования олефинов изобутаном, сырь ем которого служат изобутан, бутилены и пропилен крекинга. Получае мый в процессе каталитического крекинга пропилен используют как для производства высокооктановой добавки к бензинам, так и в качестве сырья для производства полипропилена, а третичные изоолефины ΣC_5—C_7 фракции легкого бензина крекинга подвергают оксиалкилированию.

Каталитический риформинг — важнейший процесс производства из прямогонных бензиновых фракций высокооктановых компонентов авто мобильных бензинов и ароматических углеводородов (разделяемых затем на индивидуальные), а также водородсодержащего газа (для термогидро каталитических процессов). Классифицирование его как термокаталити-

ческого, а не термогидрокаталитического процесса обусловлено преим
щественным неучастием водорода в протекании основных реакций. Уст
новки работают при низком давлении ВСГ (до 0,35 МПа) и с непреры
ной регенерацией катализатора. Причем их, в силу ряда эксплуатацио
ных и экологических причин, комбинируют с процессами изомеризаци
легких бензиновых фракций и удаления бензола из риформатов на ста
производства товарной продукции.

В настоящее время в связи с ужесточением требований к бензинам
содержанию бензола и ароматических углеводородов (что отражено в
ропейских требованиях к топливам марок евро-4, -5 и в российских т
бованиях Технического регламента к топливам класса-3, -4) риформи
утрачивает свое приоритетное значение в производстве товарных автом
бильных бензинов. Снижение доли риформата при производстве бенз
нов класса 4 и 5 связано не только с ограничением содержания в них бе
зола и ароматических углеводородов (наряду с нормами по содержани
сернистых, кислородсодержащих и олефиновых соединений, давлени
насыщенных паров и др.), но и с неудовлетворительным распределени
октановых характеристик риформата по фракциям. В связи с этим возр
стает тенденция — сочетать процесс риформинга с процессами удалени
бензола и изомеризации легкого бензина C_5–C_7 для повышения его ок
новых характеристик и снижения разницы между ИОЧ и МОЧ.

Серьезный недостаток риформата как компонента современных а
томобильных бензинов — большое различие (10–12 единиц) между зн
чениями их ИОЧ и МОЧ, что снижает октановый индекс (ОИ), т. е. д
рожное октановое число (среднее арифметическое между ИОЧ и МОЧ

Еще одна современная тенденция нефтепереработки — модернизац
установок риформинга с целью повышения выхода водорода (ВСГ) б
пропорционального увеличения выхода ароматических углеводородов.

Изомеризация жидких н-парафиновых углеводородов — один из сам
рентабельных процессов получения высокооктановых и экологически "
стых" компонентов автомобильных бензинов из низкооктановых бенз
новых фракций C_5–C_7 при температурах 110–280 °С на твердых катали
торах при избыточном давлении водорода 1,4–4,2 МПа.

Изомеризация, извлекая в качестве сырья из состава бензинов низк
октановые фракции C_5–C_7 с МОЧ = 65–75 и возвращая в бензиновы
фонд компонент с МОЧ = 82–90, обеспечивает существенный эффект пр
роста октановых чисел товарной продукции.

В мировой нефтепереработке суммарная мощность процессов изом
ризации превышает 50 млн т/год.

В российской нефтепереработке производство изомеризата, необх
димого для выпуска современных автомобильных бензинов, развивается
статочно динамично. Так, соответствующие требования Техническо
регламента РФ способствовали тому, что большинство крупных НП
России сегодня эксплуатируют установки изомеризации легких бензи
вых фракций. В целом, процесс изомеризации позволяет повышать ок
новые характеристики бензина при минимальной стоимости достигаемо
результата.

Термогидрокаталитические процессы. Все более широкое вовлечение переработку сернистого и высокосернистого нефтегазового сырья при дновременном повышении требований к экологическим и эксплуатацин ным характеристикам нефтепродуктов обусловливают широкое распро гранение термогидрокаталитических процессов, которые протекают дновременно при повышенных температурах в присутствии катализато ов и при участии водорода в основных реакциях. Классификация термо идрокаталитических процессов переработки нефти представлена на схе е, приведенной ниже. Эти процессы разделены на гидроочистку и гид окрекинг.

*К дистиллятам вторичного происхождения относят бензиновые, керосиновые, дизельные и вакуумные фракции процессов термического крекинга под давлением, висбрекинга, коксования, пиролиза, каталитического крекинга, т. е. тех процессов, продукты которых содержат значительное количество непредельных и ароматических соединений

В научно-технической литературе термогидрокаталитические процессы часто называют "гидрогенизационными". Специалисты считают, однако, что гидрокрекинг и гидроочистка отличаются по степени конверсии сырья. Если конверсия сырья составляет менее 10 % (мас.), то такой термогидрокаталитический процесс называют гидроочисткой, если от 10 до 50 % (мас.), — это легкий гидрокрекинг, если более 50 % (мас.) — глубокий гидрокрекинг.

Гидроочистка — термогидрокаталитический процесс удаления из нефтяных фракций и остатков нежелательных серо-, азот-, кислород- и металлосодержащих соединений, сопровождающийся частичным гидрированием олефиновых соединений. Проводят при давлении водорода от 2,5 до 6,0 МПа и температурах 270–360 °С.

Процессы гидроочистки в свою очередь разделяют на технологии гидроочистки дистиллятов, нефтяных остатков и гидрирования дистиллятов вторичного происхождения.

Технологию *гидроочистки нефтяных остатков* отличает от технолог *гидроочистки дистиллятов* в основном то, что наряду с удалением сер стых, азотистых и кислородсодержащих соединений из сырья происх дит его гидродеметаллизация, т. е. очистка от соединений, содержащ такие металлы, как никель, ванадий, железо и др.

Гидрирование дистиллятов вторичного происхождения, являющееся стным случаем гидроочистки дистиллятов, отличает главным образом что они содержат более значительное количество олефиновых соедин ний, тормозящих реакции взаимодействия с водородом всех гетероор нических компонентов. При этом резко возрастают тепловой эффект акции (реакция гидрирования непредельных молекул является экзот мической) и перепад температуры в слое катализатора. Поэтому в пер очередь протекают реакции гидрирования олефинов.

В последние годы появилась информация, свидетельствующая об пешном использовании этого процесса и для гидроочистки остатков, держащих значительные количества металлорганических и других ге росоединений.

Гидрокрекинг — термогидрокаталитический процесс переработки д тиллятного и остаточного сырья. Проводят при давлении 8–20 МПа в п сутствии водородсодержащего газа и катализаторов при температурах 3 450 °С с образованием широкого ассортимента продуктов (от бензино до вакуумных дистиллятов). Позволяет гибко изменять в зависимост спроса выход отдельных дистиллятов.

Легкий гидрокрекинг нефтегазового сырья проводят с целью подгот ки сырья для последующих технологических процессов и как самост тельный, основной физико-химический процесс для повышения вых "светлых" нефтепродуктов в общем балансе НПЗ. Легкий гидрокре можно проводить с использованием в качестве сырья дистилля и нефтяных остатков. К легкому гидрокрекингу следует также отне процесс гидродепарафинизации атмосферных и вакуумных газойле фракций.

Глубокий гидрокрекинг проводят с целью более значительного повы ния выхода "светлых" нефтепродуктов. При давлениях ВСГ выше 15 М такие процессы позволяют отбирать до 80 % (мас.) "светлых" нефте дуктов, что свидетельствует о преимущественном протекании реакций р щепления молекул сырья по С–С-связям. Глубокому гидрокрекингу п вергают и дистиллятное, и остаточное сырье. Технологии процесса глу кого гидрокрекинга по состоянию катализатора в реакторе подразделя на гидрокрекинг в стационарном неподвижном слое катализатора, во вз шенном "кипящем" слое и на движущемся вместе с сырьем слое катал тора.

Процесс гидрокрекинга получил наибольшее распространение в СШ Японии и Западной Европе. Решение приоритетной проблемы в Р сии — углубление переработки нефти — связано со строительством но установок гидрокрекинга вакуумных газойлей и гудронов.

Термин "гидрооблагораживание" сырья связан, прежде всего, с пе работкой дистиллятов вторичного происхождения, когда необходимо с чала их гидрировать, освобождаясь от избыточного количества олефи

ых компонентов, а затем проводить гидроочистку для снижения количества гетеросоединений в продукте.

Термин "гидроконверсия" связан с процессом глубокого гидрокрекинга нефтяного сырья, так как необходимо сначала получить высокий выход дистиллятов, а затем в процессе гидроочистки снизить содержание гетеросоединений в продуктах.

Переработка нефтезаводских газов. В процессах переработки нефтяного сырья на НПЗ образуется в среднем 5–20 % (мас.) технологических газов (предельных и непредельных, сухих и жирных, нормального и изостроения). Их количество напрямую связано с существующим на каждом конкретном предприятии набором технологических процессов, который характеризует, в свою очередь, глубину переработки нефти и ассортимент выпускаемой продукции.

Каждый компонент этих газов находит свое рациональное использование либо как сырье для других технологических процессов нефтегазопереработки или нефтехимии, либо как компонент моторного, бытового или технологического топлива, либо как экстрагент или хладоагент и т. д.

Переработка нефтезаводских (суммы попутных нефтяных и технологических) газов на современном НПЗ включает ряд физических (очистка, сушка, фракционирование) и физико-химических процессов (производство МТБЭ и ЭТБЭ, серы и серной кислоты, водорода; алкилирование изобутана олефинами, олигомеризация и полимеризация олефинов, изомеризация *н*-бутана).

Фракционирование. Разделение газа на отдельные индивидуальные углеводороды и узкие углеводородные фракции осуществляют на газофракционирующих (ГФУ) или абсорбционно-газофракционирующих установках (АГФУ). При наличии на предприятии значительных мощностей термопроцессов, вырабатывающих газообразные олефины, обычно имеется не менее двух ГФУ, одна из которых предназначена для переработки предельных углеводородов, другая — непредельных.

Производство МТБЭ и ЭТБЭ. МТБЭ является высокооктановой кислородсодержащей добавкой к автомобильным бензинам. Его октановое число по моторному методу составляет 102 пункта, а по исследовательскому методу — 118.

После запрета использования МТБЭ в США в 2006 г. как токсичного вещества, отравляющего грунтовые питьевые воды даже в количествах менее 1 ppm, установки по производству МТБЭ начали частично перепрофилировать на выпуск этил-*трет*-бутилового эфира (ЭТБЭ). Однако такая реконструкция не всегда оправдана экономически из-за более высокой стоимости этанола по сравнению с метанолом.

Производство водорода. Широкое развитие термогидрокаталитических процессов переработки нефти невозможно без наличия достаточных ресурсов водорода. Основное количество водорода на нефтеперерабатывающих заводах получают в процессе каталитического риформинга. Технический водород каталитического риформинга бензина содержит от 70 до 92 % H_2, а водород специального производства — от 90 до 99,99 % H_2 в зависимости от способа его получения. Водород может быть получен

специальными методами: каталитической конверсией углеводородных газов с водяным паром, термическим разложением углеводородных газов, газификацией тяжелого нефтяного сырья.

Алкилирование. Процесс алкилирования изобутана олефинами C_3–C_4 осуществляют при температурах 5–40 °С на кислотных жидких или твердых катализаторах с целью получения алкилата (алкилбензина) — ценного высокооктанового компонента автомобильных бензинов.

Потребность в алкилате — наиболее ценном компоненте современных автомобильных бензинов — во всех странах мира существенно возрастает. Это связано с ограничением и ужесточением требований по ряду показателей бензина (давлению насыщенных паров, фракционному составу, содержанию ароматических углеводородов, бензола, олефинов, сернистых и кислородсодержащих соединений, моющих присадок). Различные марки бензинов США и Западной Европы содержат 18–24 % (масс.) алкилата.

Изомеризация н-бутана. В связи с дефицитом изобутана, являющегося одним из компонентов сырья процесса алкилирования, в ряде случаев возникает необходимость в проведении процесса изомеризации *н*-бутана. Его осуществляют при температурах в реакторе 150–200 °С и давлении 1,4–2,8 МПа на платиносодержащем катализаторе в присутствии водорода с получением изобутана высокой чистоты.

Олигомеризация (полимеризация) этилена, пропилена и *бутиленов* предназначена на НПЗ для получения высокооктанового компонента бензина. Однако следует отметить, что в этом компоненте бензинов содержится большое количество олефинов, что ухудшает их термоокислительную стабильность. В настоящее время продукция этих установок не соответствует современным требованиям к бензинам по этому показателю. Процесс осуществляют в присутствии катализатора (фосфорная кислота на кизельгуре, хлорид алюминия или др.) при температурах 160–230 °С и давлении до 6 МПа.

Перечисленные процессы составляют основной производственный потенциал современной мировой нефтепереработки, которую представляют около 700 нефтеперерабатывающих предприятий.

Удельный вес регионов в формировании технологической структуры мировой нефтепереработки можно оценить по данным, приведенным в табл. 1.1. В последние годы нефтеперерабатывающую промышленность в большинстве регионов мира развивают под давлением экологического фактора. Значительные капиталозатраты на создание и развитие производств высококачественных "экологически чистых" нефтепродуктов были связаны именно с реализацией природоохранных проектов. В целом, в росте мощностей первичной переработки за последние 10 лет на 7 %, мощности процессов гидроочистки нефтепродуктов возросли на 18,3 %, гидрокрекинга — на 31 %, необходимого для этих процессов производства водорода — на 54 %.

Тенденция роста мощностей процессов гидроочистки (в том числе гидродеароматизации и деазотирования) моторных топлив тесно связана с углублением переработки нефти. Наряду с гидрокрекингом во многих

Таблица 1.1. Производственный потенциал современной мировой нефтепереработки по процессам (итоги 2013 г.)

(в скобках — число НПЗ по данным агентства Инфо ТЭК-КОНСАЛТ, без учета мини-заводов)

Процессы нефтепереработки	Мощность процессов, млн т			
	Северная Америка (148)	Западная Европа (110)	СНГ и страны Балтии (55)	Ближний и Средний Восток (50)
Первичная переработка	1078,1	679,1	416,4	373,2
Каталитический крекинг	327,7	103,6	34,7	17,9
Гидрокрекинг	97,4	59,3	11,6	29,8
Термический крекинг	7,2	70,9	30,6	27,0
Висбрекинг	144,4	17,2	12,4	4,5
Коксование	206,8	101,9	53,7	33,6
Каталитический риформинг	832,6	476,4	142,3	105,1
Гидроочистка*	68,4	11,8	1,4	1,9
Алкилирование	35,9	23,1	7,9	3,6
Изомеризация	10,6	5,9	3,7	1,6
Производство масел	30,7	13,6	12,4	5,1
Производство битума	51,1	4,6	3,4	1,2
Производство кокса				

* В гидроочистку включены: гидроочистка всех дистиллятов, тяжелого газойля коксования, масел и бензина каталитического крекинга.

регионах и странах мира наблюдается рост мощностей каталитического крекинга с лифт-реактором. Мощности каталитического крекинга в составе мировой нефтепереработки с 2005 г. выросли более чем на 20 %.

В связи с переходом большинства стран мира на новые ограничения по содержанию алкенов и аренов в структуре мировой нефтепереработки увеличены мощности процессов изомеризации на 25 % и производства кислородсодержащих ВОК (высокооктановых компонентов) на 32 %. Развитие процесса риформинга при этом осуществляли, благодаря использованию установок низкого давления с непрерывной схемой регенерации катализатора.

Продолжают наметившуюся ранее в мировой нефтепереработке тенденцию укрупнения действующих и строящихся нефтеперерабатывающих заводов, особенно в развивающихся странах АТР (Азиатско-Тихоокеанского Региона).

Во многих странах существенно возросло потребление качественных нефтепродуктов и произошел значительный сдвиг в структуре физико-химических процессов в сторону углубления нефтепереработки и получения продукции с улучшенными потребительскими свойствами (табл. 1.2).

Выбор пути развития НПЗ ориентирован на требования рынка. Наиболее технологически развитой, экологически и экономически совершенной является нефтеперерабатывающая промышленность Северной Америки, в частности Соединенных Штатов. НПЗ США имеют самый высокий коэффициент развития технологий: общая мощность основных физико-химических процессов относительно мощности первичной перера-

Таблица 1.2. Структура физико-химических процессов зарубежной и российской нефтепереработки (в % от объема первичной переработки нефти)

Основные вторичные процессы	Западная Европа	США	Россия	Япония
Каталитический крекинг	15,2	31,5	7,7	20,6
Гидрокрекинг	8,7	9,6	3,5	4,1
Термокрекинг и висбрекинг	10,4	0,1	8,0	0,5
Коксование	2,5	14,6	2,1	2,8
Риформинг, всего	15,0	19,4	11,5	17,3
В том числе с непрерывной регенерацией	5,2	8,2	1,2	9,0
Гидроочистка, всего*	70,2	79,4	36,3	105,1
В том числе:				
бензинов	26,5	33,0	12,0	25,9
дистиллятов	32,3	27,4	24,3	47,4
нефтяных остатков	11,4	19,0	—	31,7
Алкилирование	1,7	6,5	0,5	1,5
Изомеризация	3,4	3,7	2,4	0,5
Производство МТБЭ и других ВОК	0,4	0,2	0,4	0,1
Производство "ароматики"	1,7	2,0	0,5	4,5
Производство смазочных масел	0,9	1,1	0,8	0,0
Производство кокса	0,7	5,6	0,6	0,3
Производство битума	2,0	2,7	3,7	1,9

*В гидроочистку включены: гидроочистка всех дистиллятов, тяжелого газойля коксования, масел и бензина каталитического крекинга.

ботки нефти составляет более 160 % (в Японии эта доля 140 %, в Запад Европе — около 130 %, в России — 75 %).

Основная тенденция последних лет в нефтепереработке США — р витие производств экологически чистых автомобильных бензинов, кер на и дизельных топлив. По мере расширения использования в теплоэн гетике США природного и сланцевого газов падает спрос на котельное т ливо. Рост автопарка обусловливает увеличение потребности в высоко тановых экологически чистых автомобильных бензинах на 1–1,2 % в п

В Западной Европе преимущественным стимулом развития нефт реработки служит увеличение рыночного спроса на дизельное топл Евро-5 (примерно на 2–3 % в год).

Для АТР сегодня характерны высочайшие темпы роста потребления в видов нефтепродуктов и соответствующий рост мощностей первичной реработки и современных физико-химических процессов. Высокими т пами развивают нефтепереработку Южная Корея, Китай и Индия.

Несмотря на различия в конкретной ориентировке региональных р ков, развитие нефтепереработки во всех странах мира идет в условиях з чительного ужесточения требований экологического законодательств

Термогидрокаталитическую переработку тяжелых газойлей и мазу (в использовании этих процессов лидирует Япония) в последнее десят летие применяют и развивают США, Южная Корея и ряд других стр

Важнейшее значение для нефтепереработки России имеет разви процесса гидрокрекинга, позволяющего обеспечить выработку керос дизельного топлива класса 5, бензина для дальнейшей переработки в

щенных процессах каталитического риформинга с изомеризацией, бес ернистого остатка для печных и котельных топлив и все это — без при лечения дополнительных ресурсов нефти.

Одной из ярко выраженных тенденций современного развития миро ой нефтепереработки, присущей большинству регионов и стран мира, тала все более тесная кооперация нефтепереработки с нефтехимией.

В состав вертикально-интегрированных нефтяных компаний России ходит 28 крупных нефтеперерабатывающих заводов. Глубина переработ и нефти на предприятиях России 70–72 %. В США глубина переработки нефти составляет 95 %, в Европе — 85 %. Такое различие показателей свя ано с низкой долей мощностей процессов углубленной нефтепереработ и на российских заводах.

Для повышения качества продуктов, а также оздоровления экологи еской обстановки в России требовалось улучшить свойства производи ых топлив и привести их в соответствие с европейскими (табл. 1.3 и 1.4).

Таблица 1.3. Требования ЕЭС к качеству автомобильных бензинов

Показатель	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Евро-6
МОЧ	95	95	95	95
Содержание, % (мас.), макс.:				
бензола	1,0	1,0	1,0	1,0
серы, 10^{-4}	150	50	10	10
ароматических углеводородов	42	35	35	35
олефиновых углеводородов	18	14	14	14
кислорода	2,3	2,7	2,7	3,7
Фракционный состав (перегоняется), % (об.), не менее:				
до 100 °С	46	46	46	46
до 50 °С	75	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не более	60	60	60	60
Наличие моющих присадок	Обязательно	Обязательно	Обязательно	Обязательно

Таблица 1.4. Требования ЕЭС к качеству дизельного топлива

Показатель	Евро-3	Евро-4	Евро-5
Цетановое число, не менее	51	51	54–58
Плотность при 15 °С, кг/м³	820–845	825–845	825–830
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % (мас.), не более	11	11	2
Доля серы, % (мас.), не более	0,035	0,005–0,001	0,001
Окислительная стабильность, г/м³, не более	25	25	25
Смазывающая способность*, мкм, не более	460	460	460
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм²/с	2,0–4,5	2,0–4,5	2,0–4,5
Фракционный состав: 95 % (об.) перегоняется до, °С	360	340–360	340–360
Стандарт по ограничению содержания вредных веществ в отработанных газах двигателей	Евро-3	Евро-4	Евро-5

*Смазывающая способность — скорректированный диаметр пятна износа.

Поэтому в России был принят Технический регламент, определяющ качество выпускаемых нефтепродуктов и предусматривающий повыш ние требований к топливам до норм европейских стандартов (табл. и 1.6).

Для обеспечения таких требований к топливам, главными направл ниями развития российской нефтеперерабатывающей промышленно становятся: коренная реконструкция и модернизация НПЗ, создание мо ностей по углублению переработки нефти, повышение качества нефт продуктов и производство современных катализаторов.

Таблица 1.5. Требования Технического регламента РФ к характеристикам автомобильн бензина различных классов

Характеристика	Единица измерения	Класс 2	Класс 3	Класс 4	Класс 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля (% об.) бензола, не более	Проценты	5	1	1	1
Концентрация железа	мг/дм^3	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутст
Концентрация марганца	мг/дм^3	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутст
Концентрация свинца	мг/дм^3	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутст
Массовая доля (% мас.) кислорода, не более	Проценты	—	2,7	2,7	2,7
Объемная доля (% об.) углеводородов, не более:	Проценты				
ароматических		—	42	35	35
олефиновых		—	18	18	18
Давление паров, не более:	кПа				
в летний период		—	45–80	45–80	45–8
в зимний период		—	50–100	50–100	50–10
Объемная доля (% об.) оксигенатов, не более:	Проценты				
метанола		—	Отсутствие	Отсутствие	Отсутст
этанола		—	5	5	5
изопропанола		—	10	10	10
трет-бутанола		—	7	7	7
изобутанола		—	10	10	10
эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле		—	15	15	15
других оксигенатов (с температурой конца кипения не выше 210 °С)		—	10	10	10

Таблица 1.6. Требования Технического регламента РФ к характеристикам дизельного топлива различных классов

Характеристика	Единица измерения	Класс 2	Класс 3	Класс 4	Класс 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	350	50	10
Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже:	°С				
дизельного топлива, за исключением дизельного топлива для арктического климата		40	40	40	40
дизельного топлива для арктического климата		30	30	30	30
Массовая доля (% мас.) полициклических ароматических углеводородов, не более	Проценты	—	11	11	11
Цетановое число, не менее	—	45	51	51	51
Цетановое число для дизельного топлива для холодного и арктического климата, не менее	—	—	47	47	47
Предельная температура фильтруемости, не выше:	°С				
дизельного топлива для холодного климата		Минус 20	Минус 20	Минус 20	Минус 20
дизельного топлива для арктического климата		Минус 38	Минус 38	Минус 38	Минус 38
Смазывающая способность, не более	мкм	460	460	460	460

Глава 2

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ

Физико-химический процесс — это процесс получения целевого пр дукта, основанный на использовании физических явлений и химическ реакций, начинающийся с этапа подготовки сырья и заканчивающий выделением этого целевого продукта.

Под **технологией** в широком значении понимают научное описан методов и средств производства продукции в какой-либо отрасли промы ленности. т. е. это обоснованная последовательность операций или де ствий, приводящих к достижению поставленной цели.

Для эффективного ведения физико-химического процесса перераб ки нефтегазового сырья (НГС) необходимо рациональное сочетание ч лого ряда различных технологических параметров — температуры, дав ния, активности катализаторов и реагентов, расходов сырья, отбираем продуктов и т. д. Кроме того, многокомпонентность и сложность сост НГС требуют специальных методов его подготовки, учета фазового состояния и тепловых эффектов в зонах реакции и разделения продукт возможности протекания побочных реакций и т. д.

Ряд особенностей физико-химических процессов переработки не тегазового сырья требует наличия специального технологического обо дования (реакторов, печей, сепараторов и др.) с четко определенны направлениями и объемами тепло- и массопотоков. Достаточно жестк требования предъявляют к переработке нефтегазового сырья с эколог ских позиций, учитывая при этом рекомендации и положения правил жаро- и взрывобезопасности, необходимость энерго- и ресурсосбереж

2.1. Научно-технологические основы физико-химических процессов

Процессы переработки нефтегазового сырья подразделяют на фи ческие — протекают без изменения структуры молекул сырья (перегон экстракция, кристаллизация, сорбция и др.) и физико-химическ сопровождающиеся молекулярно-структурными изменениями сост сырья и, следовательно, его свойств (термический и каталитическ крекинг, риформинг, изомеризация и др.).

Всем физико-химическим процессам переработки НГС присуще фа образование. Регулирование фазообразования позволяет интенсифици вать процессы переработки нефти и получать продукты требуемого ка ства.

Важнейшее значение для процессов фазообразования в нефтегазовом ырье имеет соотношение низко- и высокомолекулярных компонентов. птимизация этого соотношения — один из важнейших рычагов регули вания параметров технологических процессов и качества продукции. акое регулирование осуществляют путем компаундирования или обра откой НГС энергетическими полями (ультразвуковым, электромагнит ым, механическим и др.).

В процессах фазообразования очень важна роль температуры. Ее из менение вызывает структурные превращения в сырье: переход из свобод одисперсного в связнодисперсное состояние (или иногда наоборот). Изменение давления в системе существенно влияет на гидродинамиче кие характеристики массообменных процессов в результате изменения межфазной поверхности.

Научно обоснована целесообразность регулирования дисперсности ефтегазового сырья для его переработки в активированном состоянии, е. в состоянии оптимальной дисперсности.

Теоретически установлено и экспериментально подтверждено, что из менение дисперсности нефтегазового сырья в зависимости от степени оздействия (величины того или иного энергетического поля, количества природы активирующей добавки и др.) носит полиэкстремальный ха актер, а экстремумы значений дисперсности определяют и соответству от состоянию активированной системы. Причем для большинства физи о-химических процессов переработки НГС такой экстремум значения исперсности связан с минимизацией размеров дисперсных частиц, со провождающейся ростом межфазной поверхности, ускоряющим процес ы тепло- и массопереноса (крекинг, термоокисление и др.). Максималь ный же размер дисперсных частиц системы способствует проведению ольшинства физических процессов сепарации.

Суммарный физико-химический процесс может быть условно разде ен на следующие взаимосвязанные элементарные стадии: 1) подвод реа гирующих компонентов в зону реакции; 2) протекание собственно хими еской реакции; 3) отвод полученных продуктов из зоны реакции и их разделение.

Подвод реагирующих компонентов в зону реакции происходит в резуль ате молекулярной диффузии или конвекции. При интенсивном переме шивании компонентов конвективный перенос называют турбулентной иффузией.

Подвод реагирующих компонентов осуществляют: абсорбцией, адсор ией или десорбцией паров или газов, конденсацией паров, плавлением ердых веществ, растворением их в жидкости, испарением, возгонкой т. д. Переход реагирующего компонента из одной фазы в другую во мно их случаях представляет собой наиболее медленную стадию физико-хи ического процесса и определяет общую его скорость. Межфазный пере од, по существу, является сложным диффузионным процессом.

К числу физико-химических процессов относят большинство тери-
ческих, термокаталитических и термогидрокаталитических процес-
переработки НГС.

Химические реакции составляют основу физико-химического проце-
са. Химическое превращение вещества проходит через ряд последовате-
ных (а иногда и параллельных) химических реакций, в результате кот-
рых образуются *основной продукт*, *побочные продукты* (материалы, имею-
щие народно-хозяйственное значение) и *отходы* производства. Обыч-
при рассмотрении производственных процессов учитывают не все ре-
ции, а лишь те из них, которые оказывают определяющее влияние на к-
чество и количество получаемых основных продуктов.

Отвод полученных продуктов из зоны реакции осуществляют так же, к-
и подвод реагирующих компонентов, т. е. диффузией или конвекцией,
торые в основном определяют переход вещества из одной фазы в друг-

Суммарную скорость физико-химического процесса определяют с-
ростью перечисленных элементарных стадий. Как правило, эти элем-
тарные процессы протекают с различной скоростью, поэтому общая с-
рость процесса лимитирована скоростью наиболее медленной стадии. Е-
наиболее медленно происходит сама химическая реакция и она лими-
рует суммарную скорость, то процесс протекает в *кинетической обла-*
Для ускорения таких процессов технологи изменяют те факторы, к-
рые более всего влияют на скорость химической реакции, увеличив-
например, концентрацию исходных компонентов, температуру, давле-
применяя катализаторы. Если общую скорость процесса лимитирует
вод реагирующих компонентов или отвод продуктов реакции, то про-
протекает в *диффузионной области*. Для ускорения таких процессов с-
мятся увеличить скорость диффузии усилением перемешивания (ту-
лизацией реагирующей системы), диспергированием фаз, повыше-
температуры и концентрации, гомогенизацией системы, т. е. перево-
многофазной системы в однофазную, и т. д. Если скорости всех ст-
физико-химического процесса соизмеримы — процесс протекает в-
называемой переходной области. Для увеличения скорости такого
цесса необходимо прежде всего воздействовать на систему теми факт-
ми, которые увеличивают как диффузию, так и скорость химичес-
реакции, например повышением концентрации реагирующих веще-
и температуры.

Знание основных закономерностей физико-химических проце-
дает возможность установить оптимальные условия их проведения,
проводить их наиболее эффективно с максимальным выходом, обеспе-
вая получение продуктов высокого качества.

Технологический режим — совокупность основных факторов (пар-
ров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта.
большинства физико-химических процессов основные параметры те-
логического режима — это температура, давление, применяемые ка-
заторы и степень их активности, концентрации взаимодействующи-
ществ, способ и степень перемешивания реагентов и др.

Параметры технологического режима определяют принципы кон-
руирования соответствующих реакторов. Оптимальному значению п-

-тров технологического режима соответствуют максимальная произво-
-тельность аппаратов и наибольшая производительность труда персо-
-ла, обслуживающего процесс.

На конструкцию аппаратов и скорость процессов сильно влияют спо-
-б и степень смешения реагентов. В свою очередь, способ и интенсив-
-сть перемешивания реагирующих масс зависят от агрегатного состоя-
-ия последних. Именно агрегатное состояние реагирующих веществ оп-
-деляет способы их технологической переработки и принципы конструи-
-рования аппаратов. По этому признаку все системы взаимодействующих
-ществ и соответствующие технологические процессы делят на гомоген-
-ые (однородные) и гетерогенные (неоднородные).

В *гомогенных системах* все реагирующие вещества находятся в одной
-кой-либо фазе: газовой (Г) или жидкой (Ж); в твердой — в данной кни-
-не рассматривается.

Гетерогенные системы включают две или большее количество фаз.
-например, двухфазные системы: газ–жидкость (Г–Ж), газ–твердое тело
-Т), несмешивающиеся жидкость–жидкость (Ж–Ж), жидкость–твер-
-ое тело (Ж–Т) и твердое тело–твердое тело (Т–Т). В производственной
-рактике наиболее часто встречаются системы Г–Ж, Г–Т, Ж–Т. Нередко
-риходится иметь дело с многофазными гетерогенными системами, на-
-пример Г–Ж–Т (термокаталитические процессы).

В промышленной практике гетерогенные процессы более распрост-
-анены, чем гомогенные. При этом, как правило, гетерогенный этап про-
-цесса (массопередача) имеет диффузионный характер, а химическая ре-
-кция происходит гомогенно в газовой или жидкой среде. Однако в ряде
-производств протекают гетерогенные реакции на границе Г–Ж, Г–Т,
-Ж–Т, которые и определяют общую скорость процесса (например, тер-
-окаталитические процессы).

По значениям других параметров технологического режима процессы
-можно разделить на низко- и высокотемпературные, каталитические
-некаталитические, происходящие под вакуумом, при нормальном и вы-
-соком давлении исходных веществ и др.

В связи с тем что термокаталитические процессы имеют целый ряд
-специфических признаков, с учетом механизма протекания и конструк-
-тивного оформления целесообразно рассматривать их отдельно. Этому
-классу технологических процессов соответствует и свой характерный тип
-реакторов.

Химические превращения веществ сопровождают тепловые процес-
-сы. Теплообменные устройства составляют значительную часть техноло-
-гических схем производства и во многих случаях имеют большое значе-
-ние в конструкции реактора. Поэтому при дальнейшем описании общих
-закономерностей целесообразно раздельно рассматривать экзотермиче-
-ские процессы, протекающие с выделением теплоты, и эндотермические,
-протекающие с поглощением теплоты.

Равновесие реакций. Теоретически все реакции обратимы, т. е. в зави-
-симости от условий могут протекать как в прямом, так и в обратном на-
-правлениях. Однако во многих из них равновесие смещено полностью
-в сторону продуктов реакции, и обратная реакция практически не проте-

кает, поэтому технологические процессы делят на обратимые и необра-
мые. Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении. Б
обратимые процессы стремятся к равновесию, при котором скорости п
мого и обратного процессов уравниваются, в результате чего соотно
ние компонентов во взаимодействующих системах остается неизмен
до тех пор, пока не изменятся условия протекания процесса. При изме
нии таких технологических параметров, как температура, давление,
центрация реагирующих веществ, равновесие нарушается, и процесс
жет протекать в том или ином направлении вновь до наступления рав
весия.

Количественно состояние равновесия описывают в соответст
с законом действующих масс (ЗДМ): при постоянной температуре и н
чии равновесия отношение произведения действующих масс продуктов р
ции к произведению действующих масс исходных веществ есть величина
стоянная, называемая константой равновесия К.

Влияние основных параметров технологического режима на равно
сие определяют по принципу Ле Шателье–Брауна, согласно которо
в системе, выведенной внешним воздействием из состояния равновесия,
мопроизвольно происходят изменения, стремящиеся вернуть систему к н
му состоянию равновесия.

2.2. Критерии эффективности физико-химических процессов

Выход продукта. Наиболее простой характеристикой скорости и
бины протекания процесса считают выход продукта (примените
к гетерогенным процессам его называют также степенью превраще
степенью конверсии или "коэффициентом полезного действия (КПД
терогенного процесса").

Степенью превращения, или *степенью конверсии* χ, называют отн
ние фактически полученного продукта $G_ф$ к максимальному (или те
тическому) количеству $G_м$, которое можно было бы получить из дан
исходного вещества, т. е.

$$\chi = G_ф / G_м.$$

Для химических реакций максимальное количество продукта —
хиометрическое, т. е. определенное по уравнению реакции с учетом
чества того исходного вещества, которое имеется в недостатке. При
тельно к химическим реакциям степень превращения часто опреде
как отношение количества основного исходного вещества, фактич
превращенного в продукт, к общему его количеству.

Выход продукта (степень превращения) можно учитывать как по
исходным веществам, претерпевающим те или иные превращения
и по одному какому-либо реагирующему веществу.

Для ряда технологических процессов, кинетика которых еще не
точно изучена, выход продукта является единственной мерой оценки
рости и полноты протекания процесса.

Большую часть химических превращений нефтегазового сырья сопро-
ждают побочные реакции. При этом с углублением процесса влияние
побочных реакций возрастает и, соответственно, падает выход целевого
продукта.

Глубина превращения сырья (условная глубина превращения). Глубину
процесса обычно характеризуют долей превращенного сырья. Применени-
льно к нефтегазовому сырью сложного химического состава понятие
глубины превращения, как правило, условно. Так, при крекинге (терми-
ческом и каталитическом) за непревращенное сырье обычно принимают
часть жидких продуктов, которая выкипает в пределах испарения ис-
ходного сырья. Однако такое допущение условно, так как по химическо-
му составу продукт крекинга значительно отличается от сырья, и сходство
ограничено только пределами выкипания. Это различие тем больше, чем
глубже прошел процесс.

В некоторых случаях понятие глубины превращения становится еще
более условным. Например, при пиролизе бензина с целью получения га-
зообразных олефинов выход газа доходит до 80 % (считая на бензин);
при этом наряду с газообразованием происходят столь глубокая аромати-
зация и уплотнение молекул, что состав жидкого продукта пиролиза (смо-
лы) совершенно отличен от состава исходного бензина. При пиролизе
за глубину превращения принимают выход газа, но с одинаковым основа-
нием можно принять и выход целевого продукта — этилена и пропилена.

В ряде случаев процесс превращения сырья целесообразно проводить
до определенной, заранее заданной глубиной, возвращая "условно непрев-
ращенную" часть сырья в зону реакции. Очевидно, что если состав этой
возвращаемой фракции близок к составу сырья, то фракцию перед пода-
чей в систему целесообразно смешать с соответствующей порцией свеже-
го сырья.

Если первичное превращение идет глубоко, то "условно непревращен-
ную" часть сырья можно либо отдельно подвергать вторичному превраще-
нию, либо вообще выводить из системы в качестве побочного продукта.

При термическом крекинге нефтяных фракций для увеличения выхо-
да бензина целесообразно направлять на повторный крекинг (большей
частью в смеси со свежим сырьем) промежуточные газойлевые фракции,
которые относительно легко подвергаются крекингу.

Процесс, сопровождаемый возвращением непревращенной (или "ус-
ловно непревращенной") части сырья в зону реакции, носит название *про-
цесс с рециркуляцией*. Принцип рециркуляции широко используют в фи-
зико-химических процессах.

Рассмотрим терминологию и расчетные показатели процесса с рецир-
куляцией. Непревращенную или "условно непревращенную" часть сырья
называют *рециркулятом* (иногда рисайклом), так как ее возвращают в зону
реакции. Отношение количества рециркулята к количеству свежего сы-
рья (принимая суммарную загрузку реактора за 100 %) называют *коэффи-
циентом рециркуляции*, а отношение общей загрузки реактора к количе-
ству свежего сырья — *коэффициентом загрузки*. Если коэффициент рецир-
куляции обозначить через K, а коэффициент загрузки через K_1, нетрудно
установить, что $K_1 = K + 1$.

Применение рециркуляции позволяет значительно увеличить вы целевого продукта, но уменьшает пропускную способность реактора свежему сырью. Поэтому допустимую глубину превращения сырья за нократный пропуск нужно выбирать максимально возможной для дан го сырья и режима. Допустимая глубина превращения ограничена об зованием побочных продуктов — газа или коксовых отложений (проду ты уплотнения).

Скорость процессов. Для выбора условий проведения технологичес процессов, типа реакционного аппарата и его размеров необходимы з ния кинетических закономерностей, позволяющих рассчитывать скор физико-химического процесса. Скорость гомогенных реакций w_i опре ляют по уравнению

$$w_i = \pm \frac{1}{V}\frac{dn_i}{dt},$$

где n_i — количество одного из реагентов или продуктов, прореагировавшего в единицу вре в единице реакционного пространства V.

Преобладающее большинство реакций в физико-химических проц сах протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. Общ для всех них можно считать то, что реакция начинается лишь после п хода реагентов к поверхности раздела фаз или в объеме другой фазы кие процессы, называемые *гетерогенными*, как правило, многостади

Скорость гетерогенного процесса определяют по уравнению

$$w_A = \pm \frac{1}{a}\frac{1}{S}\frac{dn_A}{dt},$$

где w_A — скорость процесса по реагенту A; a — стехиометрический коэффициент реаге S — площадь полифазной (реакционной) поверхности; n_A — количество реагента A.

Если в гомогенных процессах при хорошем перемешивании диф зия протекает очень быстро и практически не влияет на суммарную с рость, то в гетерогенных системах диффузия, как правило, — самая м ленная стадия, определяющая общую скорость всего процесса.

В гетерогенных нефтегазовых системах технологи стремятся по можности перевести процессы из диффузионной или переходной об ти в кинетическую, применяя интенсивное перемешивание реагенто

Увеличения константы скорости процесса (коэффициента массоп дачи) достигают в основном тремя способами: 1) повышением темпе ры; 2) применением катализаторов; 3) усилением перемешивания ре рующих масс (турбулизацией системы) в процессах, лимитируемых м фазным переносом.

Увеличения движущей силы процесса достигают: 1) повышением центрации взаимодействующих компонентов в исходных материалах рье); 2) увеличением давления; 3) отводом продуктов реакции из реа онного объема; 4) смещением равновесия при изменении температ и давления.

Движущую силу процесса во всех случаях выражают через разности ствительных C и равновесных C^* концентраций реагирующих веществ (C-

этому увеличение движущей силы процесса осуществляют или повы нием C, или уменьшением C^*, или одновременным соответствующим менением обеих величин.

Увеличение поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных системах ске широко применяют для повышения скорости технологических про ссов. В зависимости от вида гетерогенной системы (Г–Ж, Г–Т, Ж–Т, –Ж, Т–Т) поверхность соприкосновения фаз можно увеличить самы разнообразными способами, которые определяют тип и конструкцию парата.

Для увеличения поверхности соприкосновения фаз во всех системах ремятся развить поверхность тяжелой фазы (твердой) в системах Г–Т, –Т и жидкой в системе Г–Ж, что достигается в первую очередь измель нием сырья или увеличением пористости кусков или гранул (зерен) твер го материала.

Необходимо также перемешивать твердый материал с газом или жид стью, для чего используют механические и пневматические мешалки, пла или форсунки для распыления мелкозернистых материалов, приме ют проведение реакций в фильтрующем и взвешенном (кипящем) слое.

Для развития поверхности жидкой фазы в системах Г–Ж используют садки, орошаемые жидкостью, разбрызгивание жидкости в потоке газа, рботаж газа через жидкость и создание взвешенного слоя жидкости потоке газа в виде подвижной пены. Сходные способы применяют для создания большой поверхности соприкосновения в системе Ж–Ж.

К основным способам, обеспечивающим хорошие условия контакта аз в гетерогенных процессах с участием твердой фазы, можно отнести: еремешивание твердого материала механическими мешалками и омы ние его сверху газом или жидкостью; пропускание потока газа или жид сти через неподвижный слой кусков или гранул твердого материала, ле щего на колосниках или решетках; перемешивание материала во взве енном (кипящем, псевдоожиженном) слое. Взвешенный слой образует я при пропускании снизу вверх потока газа или жидкости через слой твер ого зернистого материала с такой скоростью, при которой частицы на инают перемещаться, пульсировать или плавать в потоке более легкой азы, как бы "кипеть". Поэтому в системах Г–Т такой слой называют еще кипящим. Скорость легкой фазы подбирают таким образом, чтобы астицы тяжелой фазы не покидали пределов реакционного аппарата.

В случае кипящего слоя поверхность взаимодействия фаз максималь а для данной степени измельчения материала, скорость диффузионных процессов резко возрастает, поэтому взвешенный слой очень эффекти ен во многих гетерогенных технологических процессах.

Тепловые эффекты. Для большинства рассматриваемых процессов арактерен тепловой эффект суммарных реакций. Тепловой эффект мо кет быть отрицательным (в этом случае для осуществления процесса необходимо затрачивать некоторое количество теплоты) или положитель ым (когда происходит выделение теплоты, и для сохранения изотермич ости процесса необходимо отводить ее из реакционной зоны).

Реакции разложения, дегидрирования и деполимеризации, сопровож дающиеся образованием из исходной молекулы сырья двух и более моле-

кул продуктов разложения, имеют, как правило, отрицательный тепло
эффект, т. е. требуют затрат теплоты. Реакции присоединения водоро
полимеризации и конденсации, сопровождающиеся образованием из д
и более молекул одной молекулы большей молекулярной массы, проте
ют с выделением теплоты. Отрицательный тепловой эффект реакций р
ложения свидетельствует о том, что им благоприятствуют высокие тем
ратуры; глубина экзотермических реакций возрастает с понижением т
пературы. Таким образом, чем селективнее протекает процесс, тем вы
его суммарный тепловой эффект, на который в данном случае не влия
другие реакции, протекающие параллельно и обладающие иногда теп
вым эффектом, противоположным по знаку.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции зав
сит не от пути перехода одного вещества в другое, а только от начальн
и конечного состояния вещества. Так, если углерод сгорает полност
то количество выделившейся теплоты будет одинаковым независ
от того, произойдет ли сгорание по уравнению

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + Q$$

или последовательно по двум уравнениям:

$$C + 0{,}5O_2 \rightarrow CO + Q'; \quad CO + 0{,}5O_2 \rightarrow CO_2 + Q'$$

Итоговая теплота сгорания будет равна:

$$Q = Q' + Q'$$

Наличие тепловых эффектов требует соответствующего конструк
ного оформления реактора. При осуществлении термического или к
талитического крекинга, риформинга и других процессов, сопровождаю
ся затратой теплоты на реакцию, необходимо вносить теплоту в реак
онную зону. Этого достигают либо подводом теплоты через стенку
нагревательно-реакционного змеевика печи, либо некоторым перер
исходного сырья, либо применением твердого или газообразного т
носителя. В процессах, протекающих с выделением теплоты, для пос
жания постоянной температуры необходим отвод теплоты; с этой ц
применяют прямой ввод охлаждающего агента в реактор или создают
режим, способствующий теплоотводу (через теплоотводящую по
ность). Например, в реакторы гидрокрекинга во избежание подъема
пературы вводят холодный водород, а при алкилировании изобут
зообразными олефинами выделяющуюся теплоту отводят путем ис
ния части изобутана, находящегося в системе.

2.3. Катализ и катализаторы

Катализ — многостадийный физико-химический процесс избир
ного изменения механизма и скорости термодинамически разреш
химических реакций катализатором, образующим с участниками реак
промежуточные химические соединения, но не участвующим в кон
продуктах.

Различают положительный катализ — увеличение скорости реакции
д влиянием катализатора и отрицательный катализ, приводящий
уменьшению скорости химического превращения. При положительном
тализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катали-
тором открывает новый, энергетически более выгодный (т. е. с меньшей высотой энергетического барьера) реакционный путь (маршрут). При
рицательном катализе, наоборот, подавляется (ингибируется) быстрая
энергетически более легкая стадия химического взаимодействия.
ледует отметить, что под термином "катализ" подразумевают преимуще-
венно только положительный катализ.

Важная особенность катализа — неизменность состава катализатора
сле протекания промежуточных химических взаимодействий с реаги-
ующими веществами. Катализатор не расходуется в процессе катализа
не входит в стехиометрическое уравнение суммарной каталитической
акции. Это означает, что катализ не связан с изменением свободной
нергии катализатора и, следовательно, катализатор не может влиять на
рмодинамическое равновесие химических реакций.

Катализатор не участвует в стехиометрическом уравнении реакций.
днако под влиянием реагентов, примесей, основных и побочных про-
ктов реакций, циркуляции и температуры катализатор всегда претерпе-
ет физико-химические изменения. Поэтому в промышленных катали-
тических процессах предусматривают периодическую или непрерывную
генерацию катализатора или его замену.

Многие реакции без катализатора не протекают вообще, например изо-
еризация алканов. Однако термодинамически эти реакции возможны,
применение катализатора позволяет осуществить их. Катализатор обра-
ет промежуточные химические соединения с реагирующими вещества-
и, в результате возникает новый, не возможный без катализатора, путь
акции, состоящий, как правило, из большего числа элементарных ста-
ий, чем в отсутствие катализатора.

Классификация катализаторов и каталитических процессов нефтенере-
аботки. Катализаторы и процессы, в которых они участвуют, можно клас-
фицировать по 1) агрегатному состоянию; 2) типу химического взаимо-
ействия; 3) назначению.

По агрегатному состоянию реагирующих веществ и катализатора раз-
ичают гомогенный (реагенты и катализатор находятся в одной фазе)
гетерогенный катализ (когда каталитическая система включает несколь-
о фаз). В нефтепереработке гетерогенный катализ, особенно с твердым
атализатором, распространен значительно больше, чем гомогенный.

По назначению различают каталитический крекинг, риформинг, изо-
еризацию, алкилирование, гидроочистку, гидрокрекинг, полимеризацию,
роизводство водорода, серы, МТБЭ и др.

По характеру химического взаимодействия катализатора с реагирующи-
и веществами и промежуточными продуктами различают кислотно-
сновные и окислительно-восстановительные каталитические реакции
соответственно, катализаторы. В кислотно-основных реакциях проме-
уточные активные частицы — ионы, и катализатор инициирует их обра-
ование в результате передачи протонов от катализатора к реагенту или от

реагента к катализатору. Катализаторами в этом случае служат кисл и основания.

В окислительно-восстановительных реакциях промежуточные ча цы — радикалоподобные нейтральные образования связаны с актив центрами катализатора полярными связями и каталитическое воздейст возникает с переходом электрона от активного центра катализатора к лекуле реагента и обратно. В качестве катализаторов используют мета и полупроводники — оксиды, сульфиды и комплексные соедине Активными центрами этих катализаторов служат обычно не полно координированные атомы или катионы переходных металлов. При о зовании комплекса реагента с катализатором происходит поляри или ионизация реагирующей связи за счет поля иона металла — комп сообразователя, который может катализировать реакции как кисло основного, так и окислительно-восстановительного типов.

Сульфиды и оксиды металлов, как правило, обладают и окислит но-восстановительной, и кислотно-основной активностью, т. е. явл ся бифункциональными катализаторами.

Каталитические реакции (табл. 2.1), осуществляемые в нефтепе батывающей промышленности, относятся к окислительно-восста

Таблица 2.1. Каталитические реакции

Реакция	Процесс	Основные катализат
Окислительно-восстановительные реакции		
Гидрирование:		
$RS + H_2 \rightarrow RH + H_2S$	Очистка от сернистых соединений	Оксиды и сульфиды и Mo на оксиде алюм
$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$	Деароматизация	Ni, Co, Pb, Pt на окси алюминия
Дегидрирование: $C_6H_{12} \rightarrow 4H_2 + C_6H_6$	Риформинг	Pt, Re на оксиде алюм
Окисление: $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$	Очистка газов регенерации от CO	Pt на оксиде алюмин
Кислотно-основные реакции		
Расщепление углеводородов: $\sum C_{15}–C_{20} \rightarrow \sum C_6–C_{12}$	Крекирование	Аморфные и кристал ческие алюмосилика
Изомеризация: $n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow i\text{-}C_4H_{10}$ $n\text{-}C_6H_{14} \rightarrow i\text{-}C_6H_{14}$	Изомеризация	Pt на хлорированном оксиде алюминия или Pt на сульфатированн оксиде циркония и хл ния
Алкилирование: $i\text{-}C_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow i\text{-}C_8H_{18}$	Алкилирование	H_2SO_4; HF; цеолитны катализаторы
Смешанные окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции		
Изомеризация, разрыв цепи, раскрытие нафтеновых и ароматических колец	Гидрокрекинг, гидрирование, гидродеалкилирование	Co, Ni, Mo на цеолит оксиде алюминия и т

льному (гидрогенизация и дегидрогенизация) или к кислотному (ката- тический крекинг, алкилирование изобутана бутенами, полимеризация кенов) типам. Широко применяют бифункциональный катализ (изо- еризация алканов, риформинг, гидрокрекинг).

Ценность этой классификации состоит в том, что именно природа омежуточного химического взаимодействия, а не агрегатное состояние акционной системы определяет необходимые свойства активного ката- изатора.

Свойства и типы катализаторов. Катализаторы обладают следующими сновными свойствами.

1. *В обратимых реакциях катализаторы ускоряют достижение равно- сия, но не смещают его*, так как свободная энергия катализатора до реак- ии и после неизменна. Если бы катализатор смещал положение равно- сия, то можно было бы получить результат без наличия разности темпе- атур в системе.

2. *Ускоряющее действие катализаторов значительно отличается по эф- ективности и механизму воздействия от влияния других параметров роцесса.*

Применение катализаторов — наиболее эффективный прием интен- ификации химических процессов, способный ускорять реакцию в мил- ионы раз.

3. *Катализатор характеризуют активностью.* В качестве меры актив- ости применяют разность скоростей химических реакций в присутствии атализатора $v_к$ и без катализатора v с учетом доли объема реакционного ространства $\varphi_к$, занимаемого катализатором и недоступного для реаги- ующих веществ:

$$a_i = v_к - v(1 - \varphi_к).$$

В катализаторах активна не вся поверхность, а только отдельные ее частки — активные центры.

4. *Катализаторы обладают селективными свойствами.* Под селектив- остью (избирательностью) катализатора понимают способность ускорять олько одну целевую реакцию из нескольких возможных. Селективность атализатора можно определить по уравнению

$$J_к = G_{ц.п}/(G_{ц.п} + G_{п.р}),$$

е $G_{ц.п}$, $G_{п.р}$ — количество исходного вещества, превратившегося в целевой продукт и вступившего обочные реакции соответственно.

Селективность наряду с активностью — главная характеристика ката- изатора. Для технологического применения разрабатывают катализато- ы с селективностью не ниже 96 %.

5. *Важное свойство катализатора — его способность противодейство- ать отравлению.* Под отравлением катализатора понимают снижение или олное подавление его активности в присутствии некоторых веществ, ричем часто в малых количествах. Такие вещества были названы катали- ическими ядами. Типичные яды: для катализаторов крекинга — тяжелые еталлы, например никель и ванадий, для платиновых катализаторов ри- форминга — соединения серы и т. д.

участки поверхности катализатора адсорбируют молекулы яда и в результате затрудняется доступ реагирующих веществ к активным участкам. Так как сорбция может быть обратимой и необратимой, то различают обратимые и необратимые отравления. Пример обратимого отравления — коксообразование на катализаторе. Отравляющее действие кокса и каталитических ядов на катализаторы каталитического крекинга, риформинга, гидрокрекинга, гидроочистки, изомеризации и др. устраняют с помощью их окислительной регенерации.

6. *Промотирование и модифицирование катализаторов*. Катализаторы могут изменять свою активность под действием различных веществ. Вещества каталитически неактивные, но повышающие активность катализатора, называют промоторами, а само явление — промотированием. Если при малых добавках вещества в катализатор активность катализатора растет, достигая максимума, а затем падает, то такое вещество называют модификатором, а явление — модифицированием.

Влияние добавки на активность катализатора можно определить по уравнению

$$R = (\omega_0^2 \pm \Delta\omega_0)/\omega_0 = \omega_0 \pm \Delta\omega_0/\omega_0,$$

где R — критерий модифицирования; ω_0 — скорость реакции на катализаторе без добавки; $\Delta\omega_0$ — прибавка к скорости в результате действия на катализатор добавки.

При $R = \omega_0$ катализатор не содержит добавки или содержит инертную добавку, при $R > \omega_0$ наблюдается модифицирование (промотирование) катализатора, при $R < \omega_0$ — отравление катализатора.

Уместно заметить, что подлинную революцию в катализе совершило открытие и использование в промышленности в 60-х годах XX в. цеолитов. *Цеолитами* называют природные и искусственные кристаллические алюмосиликаты, обладающие чрезвычайно тонкопористой структурой. Они представляют собой водные растворы алюмосиликатов натрия, кальция и других металлов, т. е. это соли алюмокремниевых кислот. Все цеолиты имеют кристаллическое строение с четко выраженной структурой. Их общее свойство — наличие мельчайших полостей, сообщающихся между собой через "окна" (поры). Количество полостей в кристалле цеолита очень велико, их общий объем может достигать половины всего объема кристалла. Именно благодаря этому обезвоженные цеолиты являются прекрасными адсорбентами. Но в отличие от других адсорбентов (активный уголь, силикагель, оксид алюминия и др.) размер пор у цеолитов очень мал и колеблется от 0,3 до 1,3 нм, т. е. поры цеолита имеют молекулярные размеры, благодаря чему цеолиты обладают как бы просеивающими свойствами, т. е. могут адсорбировать молекулы только определенного размера, не превышающие диаметра пор данного цеолита. Поэтому они получили также название молекулярных сит.

Разработка новых катализаторов. На современное состояние и перспективные направления исследований в области создания новых катализаторов оказывают существенное влияние рассмотренные выше основные факторы развития нефтепереработки, главным образом:

— снижение качества нефтяного сырья, т. е. увеличение его плотности, а также содержания сернистых, парафиновых, металлосодержащих соединений, смол и асфальтенов;

— повышение экологических требований к качеству нефтепродуктов и безопасности ведения технологических процессов;

— конкуренция со стороны альтернативных видов топлив: газа, угля и т. п.;

— расширение использования процессов переработки тяжелых нефтяных остатков;

— необходимость дальнейшей интенсификации технологических процессов.

Эти и другие факторы развития нефтеперерабатывающей промышленности обусловливают сегодня расширение работ по созданию новых перспективных катализаторов.

В области производства современных автомобильных бензинов тенденции развития промышленности катализаторов на мировом рынке характеризуют следующие основные направления.

Каталитический крекинг: внедрение и расширение использования катализаторов (катализаторы классов USY, ZSM-5, Matrix GSR и т. п.), позволяющих увеличить выход бензина, легкого газойля, пропилена и бутиленов, уменьшить их закоксованность, повысить октановое число бензина и снизить содержание сернистых соединений.

Каталитический крекинг остатков: использование модифицированных цеолитов (класса USY) с ловушками металлов, пассиваторами и с широкопористыми матрицами. Эти катализаторы подвержены меньшей коксуемости, имеют высокую стойкость против металлических ядов (Ni, V, Na), повышенную активную поверхность пор, высокий уровень превращения остаточных продуктов и высокую селективность к выходу бензинов.

Каталитический риформинг: внедрение и расширение использования новых биметаллических катализаторов повышенной стабильности на основе оксида алюминия, позволяющих уменьшить давление процесса, снизить коксообразование, повысить выход риформата и его октановое число, а также выход ароматических углеводородов, если это целевые продукты.

Алкилирование: разработка более эффективных и экологически безопасных технологий на основе HF и H_2SO_4, а также новых твердокислотных катализаторов, являющихся менее коррозионно-активными, более безопасными в обращении и обеспечивающими непрерывное проведение процессов. Как правило, свойства и эффективность многих твердокислотных катализаторов основаны на особенностях химического состава цеолитов.

Изомеризация: создание твердокислотных катализаторов (например, на базе сульфатированного циркония), позволяющих снизить температуру процесса, повысить уровень превращения реагентов, т. е. выход изомерината и одновременно его октановое число.

Гидроочистка бензина, дизельного топлива и вакуумного газойля: расширение применения алюмокобальтмолибденовых и алюмоникельмо-

либденовых катализаторов с модифицированной структурой носи позволяющих проводить глубокое обессеривание.

Гидродеароматизация средних дистиллятов: расширение примене комбинированных катализаторов "благородный металл—цеолиты" двухступенчатых процессов глубокой гидрогенизации с целью умень ния содержания ароматических углеводородов до требуемого уровня

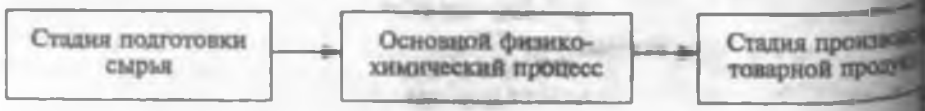
Гидроочистка остатков: применение модифицированных катализа ных систем Co—Mo/Al_2O_3 и Ni—Mo/Al_2O_3 со специальной структурой носителя и с улучшенными функциями обессеривания и деазотирова используя многополочные реакторы. Эти катализаторы более ст к металлическим ядам, имеют удлиненный жизненный цикл, обес вают повышенную степень конверсии остатков в дистилляты, способ ют более глубокому удалению серы, азота, металлов.

Гидрокрекинг газойлей: расширение использования катализат на основе [Ni—W + модифицированный Al_2O_3]; [Ni—W/SiO_2—Al [Ni—W/цеолиты + аморфный SiO_2—Al_2O_3]. Эти катализаторы имею вышенную избирательность к средним дистиллятам и удлиненный службы, повышая одновременно качество продуктов.

Гидрокрекинг остатков: расширение использования катализат с улучшенным соотношением компонентов и с развитой пористой с турой носителя. Эти катализаторы обеспечивают высокую степен вращения и низкий уровень отложений, способствуют более глубо удалению азота и серы, имеют удлиненный срок службы и обеспечи стабильное качество продуктов.

2.4. Производственно-технологические комплексы (ПТК) по переработке нефтегазово сырья

В связи со значительно возросшими требованиями к эксплуата ным и экологическим свойствам товарных нефтепродуктов на на базе большинства физико-химических процессов переработки не зового сырья образованы производственно-технологические комп (ПТК). Такие комплексы включают стадию подготовки сырья, осн физико-химический процесс и стадию производства товарной проду



Основной физико-химический процесс — это такой пр в технологической структуре нефтеперерабатывающего предприяти левым назначением которого является обеспечение максимального хода того или иного товарного нефтепродукта или его компонента каталитический крекинг, коксование, производство битумов, техниче углерода и др. — это, как правило, основные физико-химические пр сы. Однако для их эффективного и рентабельного функционир

бходимы сырье и конечная продукция вполне определенного качества. ациональное ведение основных физико-химических процессов нефте- еработки невозможно без проведения стадии подготовки сырья (фи- ческими или физико-химическими методами) и производства (в боль- нстве случаев — физическими процессами компаундирования или се- ации) товарной продукции. Стадия подготовки сырья должна спечить необходимый для нормального ведения основного физико- ического процесса групповой и фракционный состав нефтегазового рья. Стадия производства товарной продукции позволяет учесть бования действующих нормативных документов (федеральных, реги- льных и др.) к качеству нефтепродуктов.

Практически на всех НПЗ возникает необходимость в подготовке рья. Например, для процесса каталитического крекинга используют гид- очистку сырья. Для процесса каталитического риформинга бензиновых акций применяют вторичную перегонку бензина и гидроочистку.

Потребность в стадии стабильного производства товарной продукции условлена требованиями Технического регламента РФ, особенно при изводстве товарных моторных топлив класса 4 или 5 или при органи- ции производства компаундированных битумов.

Примеры сочетания процессов в структуре производственно-техно- гических комплексов представлены в табл. 2.2. Важно подчеркнуть, что каждой из указанных стадий производственно-технологического ком- кса может быть использован не один, а несколько технологических про- ссов (последовательно или параллельно) для производства нефтепро- ктов с заданным потребительским уровнем качества.

Таким образом, ПТК — это структура, позволяющая обеспечить тех- логическую кооперацию в нефтепереработке с целью выпуска нефте- одуктов заданного качества. Эффективное функционирование таких изводственно-технологических комплексов в ближайшем будущем дет определять направления модернизации и развития нефтепере- ботки.

4.1. СТАДИЯ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ

Эта стадия ПТК включает физические и физико-химические процес- , предназначенные для:

— обеспечения эффективности (например, повышения срока службы тализатора, выхода целевой продукции и др.) переработки НГС с помо- ью основного физико-химического процесса;

— производства продукции требуемого качества путем регулирования ементного, группового химического и (или) фракционного состава рья;

— перевода перерабатываемого сырья в активированное состояние, е. в состояние оптимальной дисперсности, позволяющее, например, ре- лировать параметры режима физико-химического процесса его дальней- ей переработки, повышать качество и(или) выход целевой продукции.

В идеальном случае необходимо достижение всех вышеперечислен- ых целей.

Таблица 2.2. Основные производственно-технологические комплексы (ПТК)

Название комплекса	Стадия подготовки сырья		Основной физико-химический процесс	Стадия производства товарной продукции	
	Физические процессы	Физико-химические процессы		Физические процессы	Физико-химические процессы
Каталитический крекинг	Перегонка с ректификацией Деасфальтизация Компаундирование	Адсорбционно-каталитическая очистка (ART) Гидроочистка Легкий гидрокрекинг	Каталитический крекинг	Компаундирование	Щелочная очистка Гидроочистка Гидрирование
Каталитический риформинг	Перегонка с ректификацией Компаундирование	Гидроочистка Гидрокрекинг	Каталитический риформинг	Компаундирование Экстракция	Щелочная очистка Изомеризация
Гидроочистка	Перегонка с ректификацией Очистка Осушка	Гидрирование	Гидроочистка	Компаундирование	Щелочная очистка Гидродепарафинизация Гидроизомеризация
Гидрокрекинг	Перегонка с ректификацией Компаундирование Очистка Осушка Деасфальтизация	—	Гидрокрекинг	Компаундирование	Гидроароматизация Гидродепарафинизация Гидроизомеризация

1.1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СТАДИИ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ. ЛЬВЕНТНАЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ГУДРОНОВ

В современной нефтепереработке физические процессы стадии подтовки нефтегазового сырья широко используют для его последующей ереработки в основных физико-химических процессах. К числу таких оцессов стадии подготовки сырья относят, например, обессоливание обезвоживание нефти (ЭЛОУ), фракционирование нефти (АВТ) и др. рактически все фракции, получаемые на АВТ, служат сырьем для послеощих основных физико-химических процессов. Сорбцию и фракциорование газов применяют при подготовке сырья для основных зико-химических процессов: пиролиза, алкилирования, полимеризаи и др. Классификация физических процессов стадии подготовки сыи дана на схеме, приведенной ниже.

ГХС — групповой химический состав

ЭЛОУ и АВТ были рассмотрены в учебном пособии "Технология переботки нефти. Часть I". Процессы деасфальтизации, селективной очистки, депарафинизации и адсорбционной очистки будут изучены в учебном особии "Технологии переработки нефти. Часть III. Производство смачных материалов". Компаундирование различных видов сырья будет ассмотрено в разделах, посвященных основным физико-химическим роцессам.

В данном разделе в качестве примера физического процесса, примеемого на стадии подготовки сырья, будут рассмотрены различные техологии сольвентной деасфальтизации гудронов с получением сырья для дро- и каталитического крекинга.

Таблица 2.2. Основные производственно-технологические комплексы (ПТК)

Название комплекса	Стадия подготовки сырья		Основной физико-химический процесс	Стадия производства товарной продукции	
	Физические процессы	Физико-химические процессы		Физические процессы	Физико-химические процессы
Каталитический крекинг	Перегонка с ректификацией Деасфальтизация Компаундирование	Адсорбционно-каталитическая очистка (ART) Гидроочистка Легкий гидрокрекинг	Каталитический крекинг	Компаундирование	Щелочная очистка Гидроочистка Гидрирование
Каталитический риформинг	Перегонка с ректификацией Компаундирование	Гидроочистка Гидрокрекинг	Каталитический риформинг	Компаундирование Экстракция	Щелочная очистка Изомеризация
Гидроочистка	Перегонка с ректификацией Очистка Осушка	Гидрирование	Гидроочистка	Компаундирование	Щелочная очистка Гидродепарафинизация Гидроизомеризация
Гидрокрекинг	Перегонка с ректификацией Компаундирование Очистка Осушка Деасфальтизация	—	Гидрокрекинг	Компаундирование	Гидродеароматизация Гидродепарафинизация Гидроизомеризация

1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СТАДИИ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ. ЛЬВЕНТНАЯ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ГУДРОНОВ

В современной нефтепереработке физические процессы стадии подготовки нефтегазового сырья широко используют для его последующей переработки в основных физико-химических процессах. К числу таких процессов стадии подготовки сырья относят, например, обессоливание обезвоживание нефти (ЭЛОУ), фракционирование нефти (АВТ) и др. Практически все фракции, получаемые на АВТ, служат сырьем для последующих основных физико-химических процессов. Сорбцию и фракционирование газов применяют при подготовке сырья для основных физико-химических процессов: пиролиза, алкилирования, полимеризации и др. Классификация физических процессов стадии подготовки сырья дана на схеме, приведенной ниже.

*ГХС — групповой химический состав

ЭЛОУ и АВТ были рассмотрены в учебном пособии "Технология переработки нефти. Часть I". Процессы деасфальтизации, селективной очистки, депарафинизации и адсорбционной очистки будут изучены в учебном пособии "Технологии переработки нефти. Часть III. Производство смазочных материалов". Компаундирование различных видов сырья будет рассмотрено в разделах, посвященных основным физико-химическим процессам.

В данном разделе в качестве примера физического процесса, применяемого на стадии подготовки сырья, будут рассмотрены различные технологии сольвентной деасфальтизации гудронов с получением сырья для гидро- и каталитического крекинга.

Сепарационный физический процесс сольвентной деасфальт (СДА) нефтегазового сырья используют на стадии его подготовки д новных физико-химических процессов.

Исторически процесс деасфальтизации гудрона растворителем сн был введен как способ очистки гудрона для получения остаточных баз масел. В качестве растворителя использовали пропан. Подробно этот цесс будет рассмотрен в книге "Технология переработки нефти. Часть тья. Производство смазочных материалов".

Он предназначен для удаления из нефтяных остатков смолисто фальтеновых веществ (САВ) и полициклических аренов с повыше коксуемостью путем использования растворителей. Целевым продук процесса является деасфальтизат. Побочный продукт — асфальт — ис зуют в качестве сырья термических процессов (например, в произво битумов) и он может являться компонентом котельного топлива.

В качестве растворителя для получения высоких выходов деасф зата используют пропан-бутановую смесь, бутан, пентаны и их с Чем выше выход целевого продукта, тем хуже его качество.

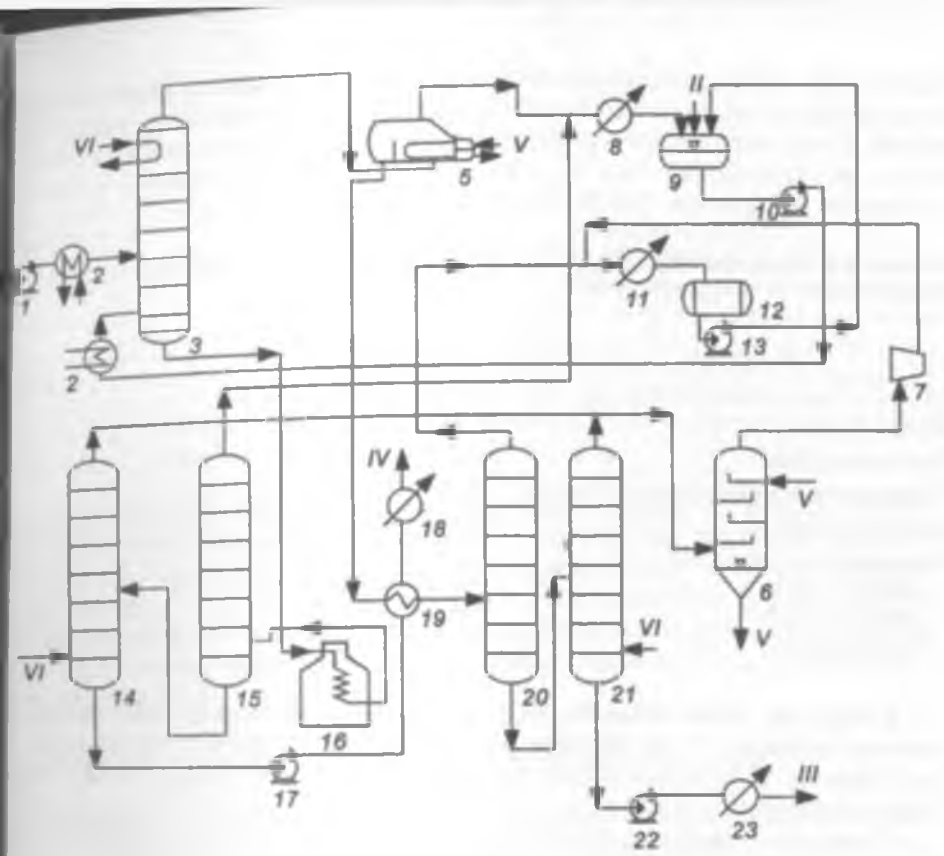
Главными факторами, влияющими на процесс, являются крат растворителя к сырью, температура, давление, тип растворителя и е стота. Кратность растворителя колеблется от 3 до 10 : 1 по объему, т ратура составляет 50–85 °С, давление — немного превышает дав насыщенных паров жидкого растворителя.

Промышленная установка деасфальтизации гудрона раствори состоит из трех секций: экстракции, разделения деасфальтизата и ра рителя и выделения асфальта. На рис. 2.1 представлена в общем виде нологическая схема процесса деасфальтизации гудрона раствори с получением сырья для гидро- и каталитического крекинга.

Подогретый в пароподогревателе *2* гудрон подают в экстракцио колонну *3*. Температуру экстракции регулируют, изменяя расход ра рителя и водяного пара. С верха экстракционной колонны *3* выводит деасфальтизата с растворителем в испаритель *5*, где растворитель ча но удаляется. Далее с низа испарителя *5* смесь поступает в теплообм *19*, колонну *20*, где растворитель удаляется за счет снижения давл и колонну *21* для отпарки растворителя водяным паром. С низа коло уходит асфальт с увлеченным растворителем, подогревается в пе и подается в колонны *15* и *14* для извлечения растворителя. Пары ра рителя из испарителя *5* и колонны *15* конденсируются в холодильн и собираются в емкости *9*.

Пары растворителя из колонны *20* конденсируются в холодильн и собираются в емкости *12*, откуда перекачиваются в емкость *9*. Раст тель и водяные пары из колонн *14*, *21* подвергаются охлаждению в денсаторе смешения *6*, из которого пары забираются компрессор сжимаются, затем конденсируются в холодильнике *11* и через емко возвращаются в систему жидкого растворителя.

Компания *UOP* для деасфальтизации гудронов использует один из санных выше растворителей, получая при этом деасфальтизат со ср тельно низким содержанием металлорганики и асфальтенов. При о кувейтского гудрона *н*-пентаном выход деасфальтизата составил 80



. 2.1. Технологическая схема деасфальтизации гудрона растворителем:

12, 13, 17, 22 — насосы; *2* — пароподогреватель; *3* — экстракционная колонна; *5* — испаритель; конденсатор смешения; *7* — компрессор; *8, 11, 18* — холодильники; *9, 12* — емкости; *15, 20* — ники; *16* — печь; *19* — теплообменник; *14, 21* — отпарные колонны; *I* — сырье; *II* — раствори-; *III* — деасфальтизат; *IV* — асфальт; *V* — вода; *VI* — водяной пар

сырье при содержании в нем соединений металлов около 15 % (мас.) от одного количества. Полученный деасфальтизат используют как сырье талитического крекинга или гидрокрекинга. По такой технологии экс-уатируется одна установка и строятся четыре мощностью от 2070 до 50 м^3/сут.

Компания *KBR* разработала технологию ROSE для жидкостной экст-кции в закритических условиях. По существу, это деасфальтизация фтяных остатков бутанами и пентаном в сверхкритическом режиме. ри этом из остатка выделяют 70–90 % (мас.) соединений металлов. От-чительная особенность технологии состоит в более экономичной реге-рации растворителя в сверхкритических условиях по сравнению с обыч-ими условиями испарения. Это позволяет снизить затраты на энергию вспомогательно-технические средства с 4,2 до 1,8 долл. на 1 м^3 сырья по равнению с обычной деасфальтизацией пропаном, капиталовложения — мерно на 20 %. Технология ROSE позволяет улучшить качество высоко-

сернистых и металлосодержащих фракций путем удаления из них асф теновой фракции, большей части сернистых и металлорганических со нений. В результате образуются асфальт и сырье для каталитического кинга и гидрокрекинга. В табл. 2.3. приведены данные о вы и качестве продуктов, полученных по технологии ROSE.

Таблица 2.3. Характеристика деасфальтизата гудрона при использовании различных растворителей по технологии ROSE

Показатель	Сырье	Растворитель		
		изо-Бутан	н-Бутан	н-П
Выход, % (мас.)	—	58,2	70,0	70
Плотность, г/см^3	1,036	0,985	0,999	1,0
Коксуемость по Конрадсону, % (мас.)	22,9	8,5	11,7	14
Вязкость, мм^2/с	1,82	144	205	31
Содержание соединений:				
серы, % (мас.)	4,6	3,6	3,9	4,2
ванадия, мг/кг	78	5	12,5	25
никеля, мг/кг	26,0	2,8	6,0	11

Компания *Foster Wheeller* разработала технологию глубокой деас тизации гудронов, где в качестве растворителя используют гексан или кий бензин. В промышленности работают более 40 таких технолог ских установок.

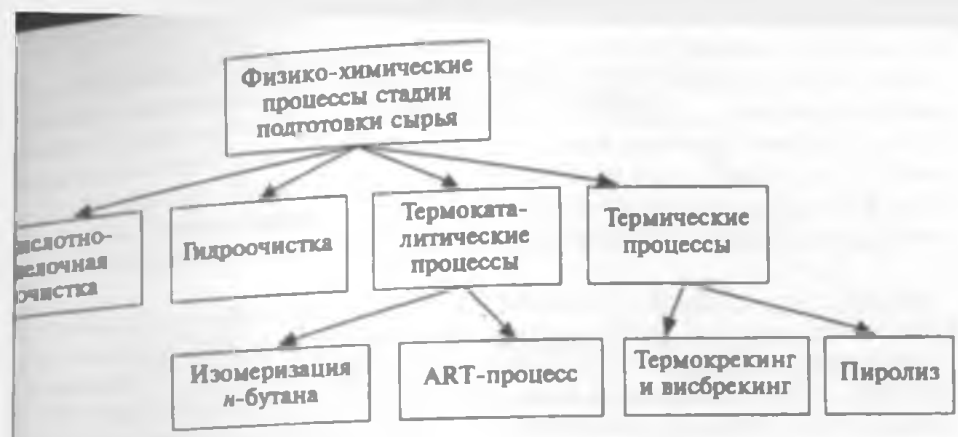
Процесс проводят в колонне с вращающимся диском, что обеспе вает больше ступеней экстракции. Такая колонна позволяет полу высокий выход деасфальтизата и улучшать его качество — снижать кую парафинистость, соотношение углерод : водород, содержание азота и металлов. Температура процесса 50–230 °С, давление 2,1–3,5 соотношение растворитель : гудрон 4,1–13,1. Технологическая схема ветствует рис. 2.1, выход деасфальтизата составляет 53–65 % (об.) на

Еще один пример процесса деасфальтизации, используемого мышленности, — это технология деасфальтизации компании *Axens*. Гу подвергают экстракционной сепарации при температурах 150–1 и давлении около 4 МПа (растворитель — гептан). Конструкция экс тора и режим процесса обеспечивают максимальный вход деасфаль та, содержащего минимальное количество нежелательных примесей, числе менее 0,05 % (мас.) не растворимых в гептане примесей. Раст тель отделяют от деасфальтизата и асфальта в испарительных и отп колоннах.

2.4.1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СТАДИИ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ

Ниже представлена классификация физико-химических проц стадии подготовки сырья.

В их число входят термические процессы (для повышения арома ванности сырья производства технического углерода, для получения



овых и дизельных фракций в замедленном коксовании и т. д.), термо-
алитические [изомеризация *н*-бутана — подготовка сырья для алкили-
ания, ART-процесс — подготовка сырья для каталитического крекин-
(см. раздел 4.1.3) и т. д.], термогидрокаталитические (гидроочистка
тиллятных и остаточных фракций — подготовка сырья для основных
оцессов каталитического крекинга, риформинга и т. д.), кислотно-
ночная очистка.

.2. СТАДИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Эта стадия — неотъемлемая часть современного производственно-тех-
логического комплекса — предназначена для выпуска нефтепродуктов,
ностью соответствующих техническим условиям или Техническому
ламенту РФ. Отбираемые на технологических установках потоки, ком-
ненты и полупродукты в подавляющем большинстве случаев не соот-
ствуют вышеуказанным нормам по одному или нескольким показате-
м. Таким образом, основная цель стадии производства товарной про-
кции — это доведение всех показателей качества того или иного техно-
гического продукта до уровня требований упомянутых нормативных
кументов. Классификация технологий этой стадии представлена ниже
схеме.

Дистилляты, получаемые в результате физико-химических процессов
реработки нефтегазового сырья, представляют собой сложную смесь
ганических и гетероатомных соединений. Часть соединений заметно
удшает эксплуатационные свойства товарных нефтепродуктов и их
обходимо удалить. Выделение или удаление из нефтяных фракций
желательных компонентов осуществляют в физических (сепарацион-
ых) или физико-химических (сопровождающихся протеканием химиче-
их реакций) процессах. В результате такой комплексной переработки
лучают высококачественные компоненты, из которых затем путем ком-
ундирования готовят товарные нефтепродукты.

Физико-химические процессы стадии производства товарных нефте-
родуктов, например процесс гидроочистки, подробно описаны в соот-
етствующих разделах настоящего издания. Эти процессы достаточно уни-

сернистых и металлосодержащих фракций путем удаления из них ас-
теновой фракции, большей части сернистых и металлорганических со-
нений. В результате образуются асфальт и сырье для каталитического
кинга и гидрокрекинга. В табл. 2.3. приведены данные о вы-
и качестве продуктов, полученных по технологии ROSE.

Таблица 2.3. Характеристика деасфальтизата гудрона при использовании различных растворителей по технологии ROSE

Показатель	Сырье	Растворитель		
		изо-Бутан	*н*-Бутан	*н*-Бу
Выход, % (мас.)	—	58,2	70,0	79,
Плотность, г/см^3	1,036	0,985	0,999	1,0
Коксуемость по Конрадсону, % (мас.)	22,9	8,5	11,7	14,
Вязкость, мм^2/с	1,82	144	205	30
Содержание соединений:				
серы, % (мас.)	4,6	3,6	3,9	4,7
ванадия, мг/кг	78	5	12,5	25
никеля, мг/кг	26,0	2,8	6,0	11

Компания *Foster Wheeller* разработала технологию глубокой деас-
тизации гудронов, где в качестве растворителя используют гексан или
кий бензин. В промышленности работают более 40 таких техноло-
ских установок.

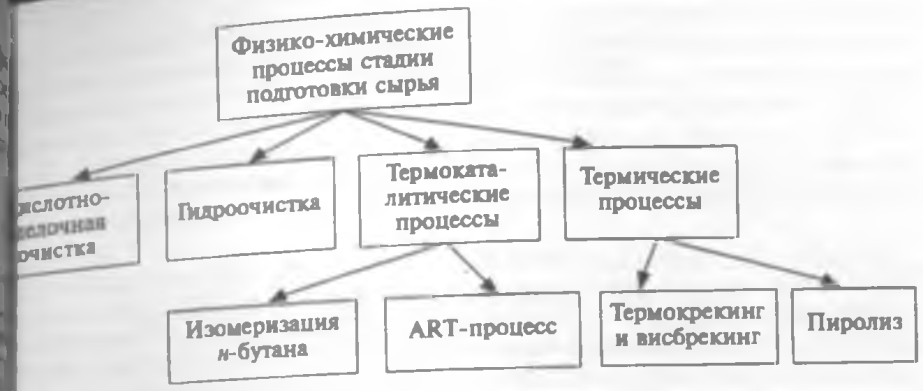
Процесс проводят в колонне с вращающимся диском, что обес-
вает больше ступеней экстракции. Такая колонна позволяет полу-
высокий выход деасфальтизата и улучшать его качество — снижать
кую парафинистость, соотношение углерод : водород, содержание
азота и металлов. Температура процесса 50–230 °С, давление 2,1–3,5
соотношение растворитель : гудрон 4,1–13,1. Технологическая схема
ветствует рис. 2.1, выход деасфальтизата составляет 53–65 % (об.) на

Еще один пример процесса деасфальтизации, используемого в
мышленности, — это технология деасфальтизации компании *Axens*.
подвергают экстракционной сепарации при температурах 150–1
и давлении около 4 МПа (растворитель — гептан). Конструкция экс-
тора и режим процесса обеспечивают максимальный вход деасфаль-
та, содержащего минимальное количество нежелательных примесей,
числе менее 0,05 % (мас.) не растворимых в гептане примесей. Раст-
тель отделяют от деасфальтизата и асфальта в испарительных и отп-
колоннах.

2.4.1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СТАДИИ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ

Ниже представлена классификация физико-химических проц-
стадии подготовки сырья.

В их число входят термические процессы (для повышения арома-
ванности сырья производства технического углерода, для получения



новых и дизельных фракций в замедленном коксовании и т. д.), термо-
талитические [изомеризация *н*-бутана — подготовка сырья для алкили-
ания, ART-процесс — подготовка сырья для каталитического крекин-
(см. раздел 4.1.3) и т. д.], термогидрокаталитические (гидроочистка
стиллятных и остаточных фракций — подготовка сырья для основных
оцессов каталитического крекинга, риформинга и т. д.), кислотно-
лочная очистка.

2.2. СТАДИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Эта стадия — неотъемлемая часть современного производственно-тех-
логического комплекса — предназначена для выпуска нефтепродуктов,
лностью соответствующих техническим условиям или Техническому
гламенту РФ. Отбираемые на технологических установках потоки, ком-
ненты и полупродукты в подавляющем большинстве случаев не соот-
тствуют вышеуказанным нормам по одному или нескольким показате-
м. Таким образом, основная цель стадии производства товарной про-
кции — это доведение всех показателей качества того или иного техно-
гического продукта до уровня требований упомянутых нормативных
кументов. Классификация технологий этой стадии представлена ниже
схеме.

Дистилляты, получаемые в результате физико-химических процессов
реработки нефтегазового сырья, представляют собой сложную смесь
ганических и гетероатомных соединений. Часть соединений заметно
удшает эксплуатационные свойства товарных нефтепродуктов и их
обходимо удалить. Выделение или удаление из нефтяных фракций
желательных компонентов осуществляют в физических (сепарацион-
ых) или физико-химических (сопровождающихся протеканием химиче-
ких реакций) процессах. В результате такой комплексной переработки
олучают высококачественные компоненты, из которых затем путем ком-
ундирования готовят товарные нефтепродукты.

Физико-химические процессы стадии производства товарных нефте-
родуктов, например процесс гидроочистки, подробно описаны в соот-
етствующих разделах настоящего издания. Эти процессы достаточно уни-

версальны, но, как правило, капиталоемки и удорожают получаемые в процессе очистки товарные нефтепродукты, так как требуют использования водорода, катализатора и дорогостоящего оборудования, работающего с высоким давлением.

2.4.2.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СТАДИИ ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Среди физических процессов на стадии производства товарной продукции ПТК наиболее широко применяют процессы компаундирования (например, дистиллятных нефтепродуктов с присадками) и адсорбции (например, остаточных нефтепродуктов с помощью адсорбции и/или депарафинизации). Существуют некоторые различия в физических процессах сепарации легких "светлых" нефтепродуктов и тяжелых остатков, поэтому рассмотрим отдельно технологии приготовления бензинов, дизельных и котельных топлив.

2.4.2.1.1. ПОЛУЧЕНИЕ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ КОМПАУНДИРОВАНИЕМ

Физический процесс компаундирования бензиновых фракций назначен для получения всего ассортимента выпускаемых на предприятии товарных автомобильных бензинов смешением всех компонентов, включая различные добавки и присадки. Станции смешения бензинов (ССБ) различают как по количеству компонентов и присадок (от 4 до 15–18), так и по степени автоматизации и контроля за процессом компаундирования и устройствами для его осуществления.

Классическая схема организации процесса компаундирования на нефтеперерабатывающем предприятии включает три основных этапа: технологический расчет рецептуры смеси по основным физико-химическим показателям компонентов (плотности, октановому числу, фракционному составу, содержанию смол и т. п.), приготовление и анализ сначала контрольного лабораторного образца, а затем и товарной партии автомобильного бензина.

Распространена технологическая схема периодического действия со шением всех компонентов в общем резервуаре с последующей гомо-изацией смеси путем ее циркуляции. Другая схема — предварительное шивание компонентов в трубопроводе перед закачкой смеси в резер-р. Современные технологические схемы с помощью специальных про-ем управления позволяют дозировать (через клапаны-регуляторы по налам от автоматических анализаторов качества на потоке) подачу ком-ентов.

В качестве компонентов смешения товарного бензина на современ-и НПЗ могут быть использованы, в общем случае, как высокооктано-е компоненты смешения: толуол (ИОЧ/МОЧ = 115/103), алкилбензол 7/100), пиробензол (102/88), изобутановая фракция (101/97), бутано-фракция (94/89), алкилат (93/90), изопентановая фракция (93/90), пен-овая фракция (90/87), риформат, бензины гидро- и каталитического екингов, так и ряд других технологических полупродуктов: прямогон-е бензиновые фракции, бензиновые фракции термических процессов сле их соответствующего облагораживания, газовый бензин и др.

Важнейший компонент смешения — высокооктановые добавки (на-мер, этанол) и присадки, повышающие до норм требований стандар-ряд важнейших эксплуатационных характеристик товарного автомо-льного бензина. На ССБ в России и за рубежом их вводят в продукт дельно или в виде специального "пакета" антидетонационных, анти-ислительных, противокоррозионных, антиобледенительных и антиста-ческих присадок. Более подробно о получении товарных бензинов бу-т рассказано в книге "Технология переработки нефти. Часть IV. Обще-водское хозяйство".

2.2.1.2. КОМПАУНДИРОВАНИЕ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ОСТАТОЧНЫХ ТОПЛИВ

Этот физический процесс относят к стадии приготовления товарных одуктов — керосина, дизельных и котельных топлив, отвечающих всем казателям соответствующих технических условий, на базе получаемых данном нефтеперерабатывающем предприятии компонентов первич-го и вторичного происхождения. Его сущность состоит в смешении от-льных компонентов по заданной рецептуре с необходимыми присадка-и. Технология смешения (компаундирования) обладает в случае необхо-мой степени автоматизации требуемой гибкостью, позволяющей при избежных колебаниях состава перерабатываемых нефтесмесей, пара-етров режимов работы технологических установок и объемов запраши-емой потребителем продукции выпускать топлива, полностью соответ-вующие требованиям регламента.

Процесс смешения керосина, дизельных и котельных топлив на неф-перерабатывающем предприятии включает три основных этапа, как при приготовлении товарных бензинов.

Компонентами товарного дизельного топлива служат прямогонные изельные фракции, легкие газойли термического и каталитического екингов после гидроочистки, гидрокрекинга, тяжелый алкилат и др.

Котельные топлива получают смешением различных нефтяных ос (мазутов, гудронов, крекинг-остатков, смол пиролиза, асфальтито страктов и газойлей термических и термокаталитических процессо

По рассчитанной в лаборатории рецептуре топлива той или иной ки готовят лабораторный образец, который, как правило, анализ по следующим показателям:

— для дизельных топлив — фракционный состав, кинематическая кость, содержание серы, температура застывания и цетановое чис

— для котельных топлив — вязкость, температура вспышки и с жание серы.

После подтверждения соответствия качества лабораторного об техническим условиям рецептуру смешения передают в цех НПЗ д пуска товарной продукции. К дизельным топливам, кроме того, доб ют цетаноповышающие, противоизносные, антикоррозионные, д сорные и другие присадки.

В состав котельных топлив также вводят депрессорные, антикор онные и другие присадки. Топочный мазут, применяемый в котел установках, не оборудованных устройствами для очистки дымовых г должен соответствовать требованиям по содержанию сернистых нений — оно не должно превышать 3 % (мас.). Топочный мазут не д также содержать летучие меркаптаны, сероводород допускается в к ществе до 2 мг/кг.

Сорбционные процессы для получения готовых нефтепродукто роко применялись в пятидесятые–восьмидесятые годы XX в. Это ракционная и адсорбционная очистка масляных фракций, низкот ратурная депарафинизация, селективная очистка, деасфальтизаци котемпературная депарафинизация и контактная доочистка.

2.4.2.1.3. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Адсорбционную очистку применяют для очистки светлых нефт дуктов и тяжелых газойлевых (масляных) фракций от непредельн водородов, полициклических аренов, смолистых и серосодержащ единений, а также от органических кислот и остатков раствори В качестве адсорбентов используют природные глины (отбеливающ ли), искусственные алюмосиликаты, активированный уголь и друг дые вещества. Адсорбенты используют в виде порошка или гануле (сегодня практически не применяют) в промышленности исполь следующие технологии адсорбционной очистки: *непрерывную адсор ную очистку* и *контактную доочистку*. Доочисткой процесс назы потому, что процесс происходит после селективной очистки масел

Процесс *непрерывной адсорбционной очистки* основан на избир ном выделении полярных поверхностно-активных компонентов сы полициклических аренов, кислород- и серосодержащих соединен на развитой пористой поверхности. Сырьем установок этого типа маловязкие газойлевые дистилляты, а продукцией — товарные масл личной вязкости (трансформаторные, специальные электроизол

е). Органические соединения и смолистые вещества, остающиеся адсорбенте, выжигают при регенерации.

При *контактной доочистке* дистилляты смешивают с тонко измель-ным адсорбентом — природной глиной или искусственным алюмоси-катом. Поскольку активность адсорбента зависит от степени измельче-, применяют адсорбент тонкого помола, а чтобы снизить вязкость га-для и обеспечить более полное его проникновение в поры адсорбента, нагревают.

Достоинство процесса контактной доочистки — возможность легко ре-ировать степень очистки, оцениваемую по цвету готового продукта, пу-изменения соотношения адсорбент : дистиллят и температуры про-сса. К недостаткам процесса относят трудность регенерации адсорбен-заметные потери продукта с адсорбентом, частичное разложение неф-продукта, вызванное тем, что адсорбенты проявляют каталитическую тивность при высоких температурах, и невозможность в ряде случаев учить масляную основу требуемого цвета. Эти недостатки привели ому, что данный процесс в меньшей степени стал использоваться на НПЗ.

2.1.4. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Депарафинизация нефтепродуктов предназначена для удаления пара-нов и церезина из дистиллятных и остаточных фракций нефти. Глав-е назначение процесса — снижение температуры застывания нефтепро-ктов. Ниже приведено описание процесса низкотемпературной депа-инизации светлых нефтепродуктов (гидродепарафинизация и гидро-меризация дизельных и масляных фракций рассмотрены в разделе 5 ретьей части учебного пособия "Технология переработки нефти". Это зико-химические процессы производства товарной продукции). Ранее пользовали карбамидную депарафинизацию дизельных топлив, направ-нную на производство зимних и арктических марок.

Основные этапы этой технологии — образование карбамидного ком-екса, отделение его, промывка, разрушение комплекса. Образование плекса связано с выделением теплоты, количество которой возраста-с увеличением молекулярной массы углеводородов. Для каждого пара-нового углеводорода существует верхний температурный предел, выше орого его комплекс с карбамидом разлагаем. Поэтому для более пол-го извлечения алканов процесс комплексообразования ведут при по-женных температурах. В настоящее время карбамидную депарафини-цию практически не применяют из-за невысокого выхода топлива эксплуатационных трудностей.

Адсорбционная депарафинизация керосиновых и дизельных фракций так-предназначена для получения жидких парафинов и низкозастываю-их марок дизельного топлива. Этот процесс основан на использовании омышленных адсорбентов — синтетических цеолитов. Для адсорбци-ного извлечения *н*-алканов применяют цеолиты CaA и MgA, у которых аметр входных "окон" (пор) составляет около 0,5 нм. Через "окна" таких змеров в цеолит проникают молекулы *н*-алканов, критический диаметр торых не превышает 0,49 нм. У молекул изоалканов, циклоалканов

и аренов критический диаметр составляет 0,57–0,72 нм, и поэтому с
могут проникнуть в полости цеолитов.

Адсорбция *н*-алканов синтетическими цеолитами обусловле
ми межмолекулярного взаимодействия: *н*-алканы, которые и
ей структуре только σ-связи, адсорбируются в полостях цеолитов
высоких адсорбционных потенциалов, создаваемых перекрытием а
ционных полей противоположных стенок полостей цеолита.

Технологический процесс включает следующие стадии: адсо
н-алканов цеолитом при его контакте с сырьем; промывка — удал
адсорбционного объема не адсорбируемых цеолитом компонентов
десорбция — выделение *н*-алканов из полостей цеолита с помо
теснителей.

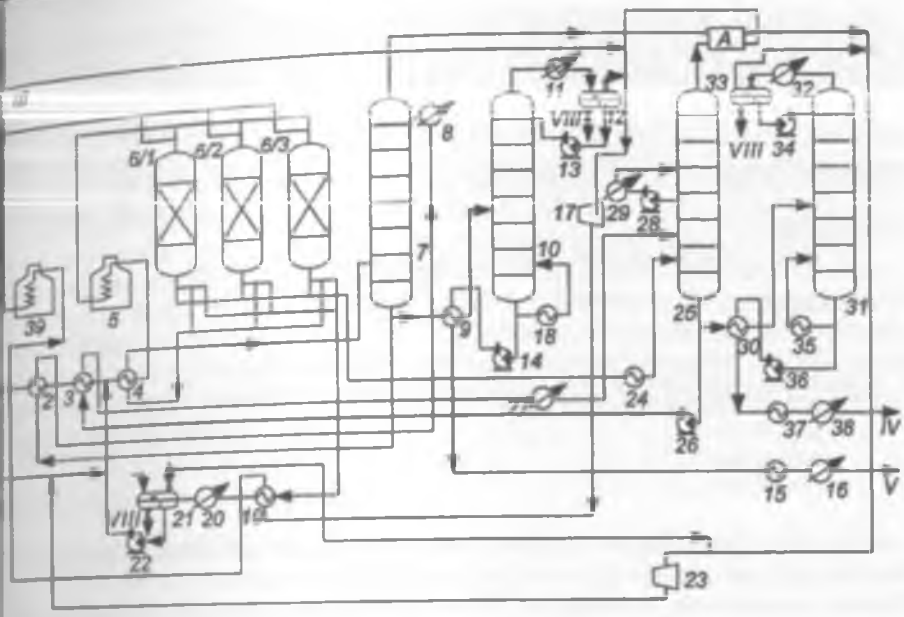
В мире разработано несколько технологий адсорбционной деп
низации — "Молекс", "Изосив", "Энсорб" и "Парекс". В настоящем
ле рассмотрена технология "Парекс", работающая на Киришском Н

Сырьем установки "Парекс" служит фракция 200–320 °С, ко
предварительно выделяют из широкой дизельной фракции на бло
ричной перегонки и подвергают глубокой гидроочистке с целью пр
ратить протекание на цеолитах реакций крекинга и полимеризаци
честве вытеснителя используют аммиак; процесс проводят в прису
водородсодержащего газа для улучшения условий теплообмена и
ления реакций крекинга и полимеризации.

Непрерывность процесса достигают последовательным вклю
трех адсорберов с цеолитами, в которых попеременно осуществ
стадии процесса. Переключение адсорберов происходит автом
с помощью запрограммированных быстродействующих запорны
нов. Время десорбции больше, чем адсорбции, поэтому, как пр
адсорбция проводится в одном адсорбере, а десорбция и промы
в двух других. Принципиальная схема установки "Парекс" предст
на рис. 2.3. Сырье насосом *1* подают в теплообменники *2*, *3* для н
затем объединяют с продуктами промывки и смешивают со свежим
кулирующим водородсодержащим газом. Затем смесь нагревают в
обменнике *4*, а также в печи *5* и в виде пара направляют в тот из трех
беров *6*, который в данный момент находится в стадии адсорбци

В адсорбере цеолит поглощает из сырья *н*-алканы, при этом вы
ся аммиак, адсорбированный цеолитом в стадии десорбции. Смес
рафинированного продукта (денормализата), ВСГ и аммиака, выхо
из адсорбера, охлаждают в теплообменнике *4* и подают в колонну
дящий с низа колонны *7* денормализат частично возвращают через
обменник *2* и холодильник *8* в колонну *7*, а балансовое количество
гревают в теплообменнике *9* и подают в стабилизатор *10*. Стабил
нормализат через теплообменники *9* и *15* и холодильник *16* выво
тановки.

С верха стабилизатора *10* выходит смесь легкого денормализ
ака и ВСГ. После конденсации и охлаждения продукт собирают в с
12. Жидкую часть потока возвращают насосом *13* на орошение стаб
тора, а газ забирают компрессором *17*. В то время как один из адсо
работает в стадии адсорбции, второй продувают аммиаком. В стад



. 2.3. **Принципиальная схема установки адсорбционной депарафинизации "Парекс":**

, 14, 22, 26, 28, 34, 36 — насосы; *2–4, 9, 15, 19, 24, 30, 37* — теплообменники; *5, 39* — печи; *6* — бары; *7, 10, 25, 31* — колонны; *8, 11, 16, 20, 27, 29, 32, 38* — холодильники; *12, 21, 33* — емко- *17, 23* — компрессоры; *18, 35* — кипятильники; *I* — сырье; *II* — свежий водородсодержащий *III* — свежий аммиак; *IV* — парафины (десорбат); *V* — денормализат; *VI* — конденсат; *VII* — *VIII* — оборотная вода; *A* — блок подготовки газов

ики с поверхности цеолита из сырья отдувают углеводороды, которые гут загрязнить адсорбированные алканы. Смесь промывочного продук- аммиака и ВСГ охлаждают в теплообменнике *19* и холодильнике *20*, тем сепарируют в емкости *21*. Жидкий промывочный продукт из *21* ают насосом *22* на смешение с сырьем, а газ забирают компрессо- *23* и также направляют на смешение с сырьем.

В третьем адсорбере (на схеме — *6/3*) проводят стадию десорбции. время десорбции из пор цеолита аммиаком вытесняют алканы (десор-). Смесь десорбата, аммиака и газа-носителя охлаждают в теплообмен- ке *24* и закачивают в охлаждающую колонну десорбата *25*, где происхо- т охлаждение и конденсация десорбата, отделение его от газов. Охлаж- ние осуществляют за счет двух циркулирующих орошений: нижнее оро- ние насосом *26* прокачивают через теплообменник сырья *3* и холодиль- к *27*, а верхнее — через холодильник *29*. Десорбат с низа охлаждающей лонны *25* подают через теплообменник *30* в стабилизатор десорбата *31*. абильный десорбат с низа *31* через теплообменник *30*, теплоутилизи- ющий аппарат *37* и холодильник *38* выводят в отделение серно-кислотной истки. Смесь десорбата, аммиака и воды, уходящую с верха *31*, охлаж- ют в холодильнике *32* и направляют в емкость *33*. Жидкую фазу из *33* ис- льзуют в качестве орошения, а газ (аммиак) откачивают компрессором *23*.

С верха охлаждающей колонны денормализата *7* выходит газ-но в смеси с аммиаком. После отмывки от аммиака в блоке подготовк газ-носитель объединяют со свежим ВСГ и направляют на сме с сырьем установки. С верха охлаждающей колонны десорбата 25 в аммиак с некоторым содержанием десорбата и воды. После ф аммиак подают на сжатие компрессором *17*. Сжатый аммиак подо ют в теплообменнике *19* и печи *39*, а затем подают в качестве десо в адсорберы *6*.

Процесс осуществляют при следующих параметрах:

Температура, °С:
адсорбции 380–
десорбции .....
Давление адсорбции, МПа .....
Продолжительность стадий, мин:
адсорбции .....
промывки .....
десорбции .....

Процесс адсорбционного извлечения алканов позволяет получат кие парафины высокой чистоты [с содержанием *н*-алканов до 99 %] Выход *н*-алканов составляет 95–98 % (мас.), что значительно чем при карбамидной депарафинизации. Ниже приведен *матери баланс* установки [% (мас.)], перерабатывающей сырье с содерж 21 % (мас.) алканов:

Поступило
Сырье — гидроочищенная фракция 200–320 °С .....
Всего .....
Получено
Жидкий парафин .....
Низкозастывающее дизельное топливо .....
Потери .....
Всего .....

Для дальнейшего использования широкой фракции жидких п нов необходимо снизить содержание ароматических углеводо до 0,01 % (мас.), поэтому на ряде НПЗ, в том числе в ОАО "Кирищи оргсинтез", жидкие парафины подвергают очистке серной кислото

2.4.2.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ СТАДИИ ПРОИЗВОДС НЕФТЕПРОДУКТОВ

2.4.2.2.1. СЕРНО-КИСЛОТНАЯ ОЧИСТКА

При обработке нефтепродуктов серной кислотой из них уд непредельные соединения, нафтеновые кислоты, полициклически ны и САВ. При смешении нефтепродукта с серной кислотой и посл щем отстаивании получают два слоя: верхний — очищенный продук ний — кислый гудрон, представляющий собой смесь отработанно лоты и продуктов реакции. С алкенами и алкадиенами серная ки

разует кислые и средние эфиры. Кроме этих реакций в присутствии сер-
й кислоты протекает реакция полимеризации алкенов. Полученные
лимеры остаются в очищенном продукте, и для их удаления проводят
ричную перегонку. В результате полимеризации алкадиенов и цикло-
канов получают высокомолекулярные смолообразные вещества, пере-
ящие в кислый гудрон. В связи с трудностями по утилизации кислого
дрона серно-кислотную очистку светлых нефтепродуктов на НПЗ про-
дят в ограниченном масштабе. Процесс кислотной очистки нефтепро-
ктов имеет ряд очевидных недостатков — газойлевые фракции, очищен-
е серной кислотой, имеют более низкий по сравнению с селективной
исткой индекс вязкости (на 10–12 единиц), эффективно используют
ишь 40–50 % кислоты, кислый гудрон не находит применения. В связи
тим в настоящее время данный процесс имеет сомнительные промыш-
нные перспективы.

4.2.2.2. ЩЕЛОЧНАЯ ОЧИСТКА

Щелочную очистку (защелачивание) светлых нефтепродуктов приме-
ют в том случае, если на НПЗ отсутствуют процессы гидроочистки
талитической демеркаптанизации.

Щелочную очистку (защелачивание) проводят с применением 10–
%-ного водного раствора NaOH при температуре 40–50 °С. Сероводо-
ы реагирует со щелочью с образованием гидросульфида и бисульфида
трия по уравнениям:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O;$$

$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$

Меркаптаны, реагируя со щелочью, образуют меркаптиды:

$$RSH + NaOH = RSNa + H_2O$$

Меркаптиды хорошо растворимы в щелочи и поэтому могут быть лег-
о удалены, однако реакция меркаптанов со щелочью носит обратимый
рактер, что препятствует полному их удалению из дистиллятов при
щелачивании.

Нефтяные кислоты реагируют со щелочью, образуя соли нефтяных
ислот — мыла:

$$RCOOH + NaOH = RCOONa + H_2O$$

Соли нефтяных кислот переходят в водный раствор щелочи и легко
тделяются от нефтепродуктов. Следы щелочи удаляют из нефтепродук-
ов водной промывкой. Аппаратуру для щелочной очистки обычно раз-
ещают непосредственно на технологических установках. К числу серь-
ных недостатков технологии щелочной очистки следует отнести безвоз-
ратные потери дорогого реагента и образование заметных количеств труд-
оутилизируемых сернисто-щелочных стоков.

Щелочную очистку газойлевых (масляных) фракций можно проводить,
сли они содержат сульфокислоты, следы серной кислоты, нефтяные кис-

лоты. Эти продукты могут быть удалены из дистиллятных фракций ралитацией 3–10%-ным раствором щелочи, чаще всего гидрок натрия. Содержащиеся в газойлевых фракциях кислые продукты ют соли и переходят в щелочной раствор. После отделения щел отходов нефтепродукт промывают горячим паровым конденсатом для ления остатков солей нефтяных кислот (мыл) и подсушивают воз Расход щелочи составляет 0,2–1,5 % (мас.) на обрабатываемую фр чьи потери при этом составляют до 5 % (мас.). Нейтрализация щ неприменима для высоковязких дистиллятных и для остаточных пр тов вследствие образования стойких эмульсий. Кислые вязкие нефт дукты нейтрализуют в процессе их контактной очистки адсорбен

Технология щелочной очистки может быть периодической или н рывной. Периодический процесс осуществляют в щелочной ме В отличие от кислотных, щелочные мешалки имеют внутренний ный слой из винипласта или диабазовых плиток, так как слабокисл да масла вызывает повышенную коррозию.

Непрерывный процесс ведут при давлении 0,6–1,0 МПа. Преи ства непрерывного процесса по сравнению с периодическим — знач ное улучшение отстаивания нефтепродуктов от щелочных стоков и у шение производственных потерь.

На рис. 2.4 приведена принципиальная схема технологии непр ной щелочной очистки газойлевых фракций. Сырье насосом *1* п в теплообменник *2*, нагревают до 50 °С и направляют в печь *5*, отку уходит с температурой 150–170 °С. Далее смешивают в смеси с 2,5%-ным раствором щелочи, подаваемым насосом *6*. Смесь напр ют в отстойник *8*, где масло отстаивают от мыл и щелочи. Щелочн ходы после холодильника *9* при 70 °С поступают в резервуары для дующего выделения нефтяных кислот.

С верха отстойника *8* выщелоченный газойль с температурой 140 °С поступает в смеситель *10*, куда насосом *11* подают воду при

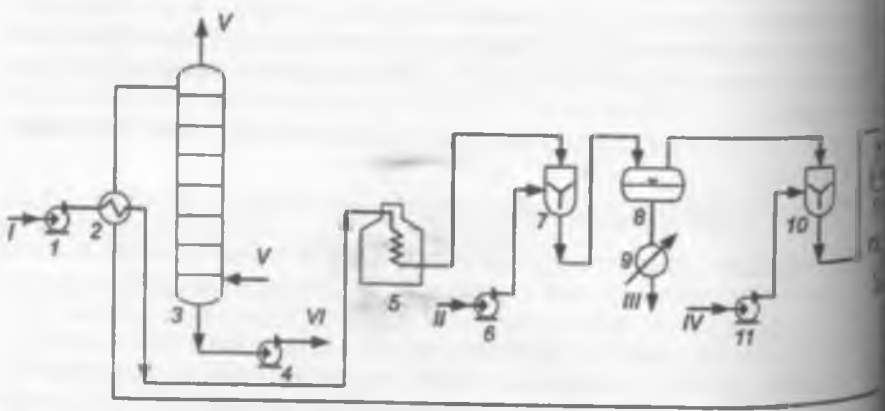


Рис. 2.4. Принципиальная схема непрерывной щелочной очистки газойлевых фракц

1, 4, 6, 11 — насосы; *2* — теплообменник; *3* — колонна; *5* — печь; *7, 10* — смесители; *8, 12* — ники; *9, 13* — холодильники; *I* — сырье; *II* — 2,5%-ный раствор NaOH; *III* — щелочные *IV* — вода; *V* — воздух; *VI* — очищенный газойль

есь воды и нефтепродукта разделяют в отстойнике *12*, с низа которого мывная вода через холодильник *13* при 70 °С поступает в резервуар последующего выделения нефтяных кислот.

Выщелоченный и промытый нефтепродукт с верха отстойника *12* по- дает в теплообменник *2*, где его охлаждают сырьем до 80 °С, а затем колонну *3* для просушки сжатым воздухом. С низа колонны *3* очищен- й газойль отводят с установки.

Температуру процесса щелочной очистки поддерживают в пределах –50 °С, давление около 0,6–1,0 МПа, расход щелочи составляет 0,2– 5 % (мас.) от количества обрабатываемого нефтепродукта.

2.2.2.3. ОКИСЛЕНИЕ МЕРКАПТАНОВ

Наибольшее распространение получили технологии каталитической меркаптанизации "Мерокс" фирмы *UOP* и Fiber-Film фирмы *Merichem*. их используют в первую очередь для очистки от меркаптанов керосино- ых фракций путем окисления их до дисульфидов. В России успешно применяют технологию каталитической демеркаптанизации ОАО НИИ УС "ДМД".

Технология "Мероке". Процесс проводят в щелочной среде, для оздания которой применяют либо NaOH, либо гидроксид аммония использованием катализатора (в виде водного раствора или нанесенным а активированный уголь). Данная технология для очистки дистиллятов многих случаях экономически более эффективна, чем гидроочистка. Существуют различные модификации процесса, отличающиеся по типу применяемого сырья и катализатора. Основная химическая реакция для сех вариантов — окислительное превращение меркаптанов в дисульфи- ы в присутствии металлорганического катализатора при температуре 60– 0 °С и давлении 0,5–1,5 МПа:

$$4RSH + O_2 \rightarrow 2RSSR + 2H_2O$$

Принципиальная схема технологии "Мерокс", предназначенной для удаления меркаптанов из керосиновой фракции, приведена на рис. 2.5.

Сырье (керосиновую фракцию) промывают раствором щелочи в ко- лонне *1* для удаления сероводорода и органических кислот, после чего подают в экстрактор *2*, где из него раствором катализатора "Мерокс" экст- рагируют низкомолекулярные меркаптаны. Экстракт с низа экстрактора *2* подают в реактор *4* вместе с воздухом, где происходит каталитическое окис- ление меркаптанов в дисульфиды кислородом воздуха с одновременной регенерацией раствора катализатора "Мерокс". Смесь из реактора *4* про- ходит сепараторы *5* и *6* для отделения избытка воздуха и дисульфидов, после чего регенерированный раствор катализатора "Мерокс" возвраща- ют в экстрактор *2*. Рафинат с верха экстрактора *2* отделяют от щелочи в сепараторе *3* и направляют в реактор *7* для перевода в дисульфиды высо- комолекулярных меркаптанов, не подвергшихся экстракции в экстракто- ре *2*. В реакторе *7* рафинат взаимодействует с воздухом и дополнительным количеством катализатора. Далее смесь из реактора *7* поступает в сепара- тор *8* на разделение очищенного продукта и циркулирующего раствора катализатора. Для низкомолекулярных фракций стадия дополнительной

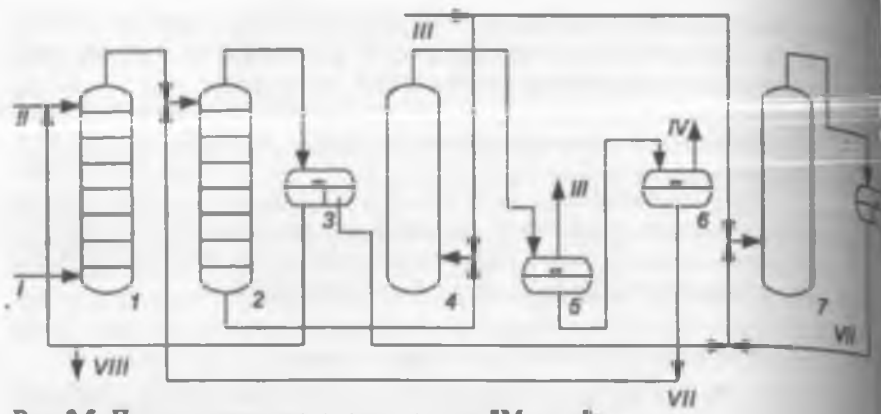


Рис. 2.5. Принципиальная схема технологии "Мерокс":

1 — колонна промывки; *2* — экстрактор; *3* — сепаратор щелочи; *4, 7* — реакторы; *5* — ...стный сепаратор воздуха; *6* — сепаратор низкомолекулярных дисульфидов; *8* — жидкостн... ратор очищенного продукта; *I* — сырье; *II* — раствор щелочи; *III* — избыточный воздух; *IV* — сульфиды; *V* — очищенный продукт; *VI* — регенерированный раствор катализатора "М... *VII* — циркулирующий раствор катализатора "Мерокс"; *VIII* — отработанная щелочь

окислительной меркаптанизации в реакторе *7* исключена. На 1 т ... расходуют 0,5–1,0 г катализатора и не более 0,06 г 100%-ной щ... Реакторы *4* и *7* представляют собой полые цилиндрические аппарат...

Содержание меркаптанов в целевом продукте не превышает 5 г...

Технология ***Fiber-Film*** отличается от технологии "Мерокс" тем, ч... меркаптанизацию проводят на стационарном слое металлорганич... катализатора (рис. 2.6).

Сырье (керосиновую фракцию) промывают раствором щелочи ... парате *1* и направляют в контактор *2*, где происходит взаимоде...

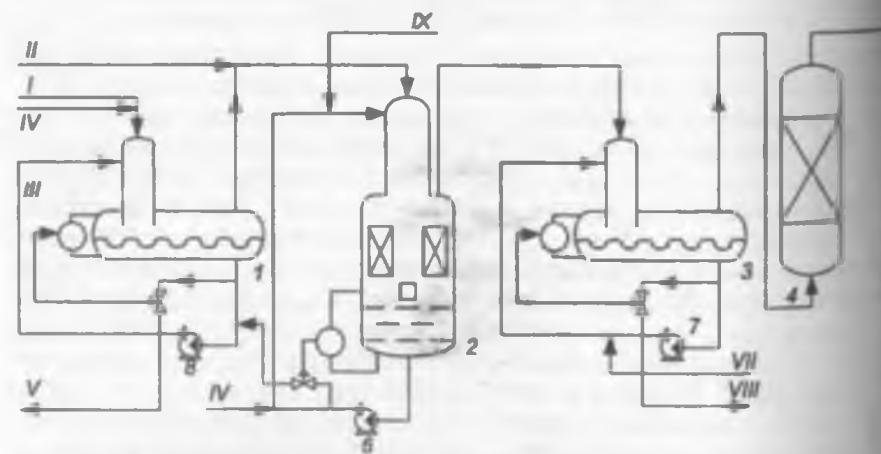


Рис. 2.6. Принципиальная схема технологии *Fiber-Film*:

1, 3 — промывочные аппараты; *2* — контактор Fiber-Film; *4, 5* — адсорберы; *6–8* — ... *I* — сырье (реактивное топливо); *II* — воздух; *III* — рециркулят; *IV* — щелочь; *V* — отрабо... щелочь; *VI* — очищенный продукт; *VII* — вода; *VIII* — отработанная вода; *IX* — загрузк... в систему катализатор

лочным катализатором в пучке длинных малого диаметра волокон, ые соединены в цилиндры, и окисление меркаптанов, затем керо-вая фракция подвергается очистке в промывочном аппарате *3* сорберах *4* и *5*. С низа адсорбера *5* выходит очищенный продукт.

Основные ***показатели процесса*** представлены ниже:

Сырье — керосин

Содержание меркаптанов в расчете на серу, ppm:

в сырье 300

в продукте:

ТС-1 20

Jet A-1 30

Температура процесса, °С 52

Давление, МПа 1,2

В различных странах по данной технологии работает более 700 установок.

Технология ДМД (рис. 2.7). Разработана академиком Татарстана М. Мазгаровым.

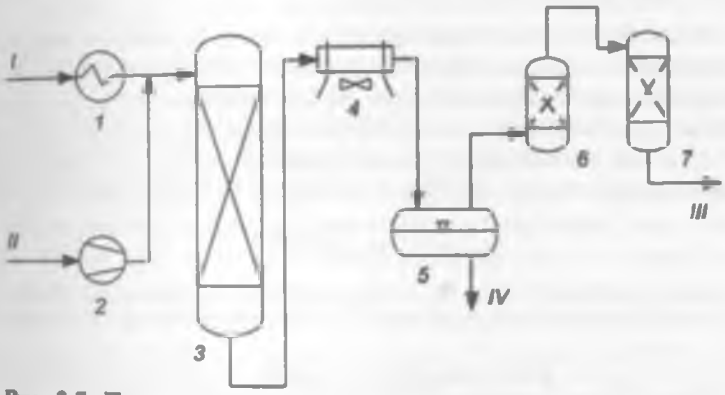


Рис. 2.7. Принципиальная схема процесса окисления меркаптанов по технологии ДМД:

1 — теплообменник; *2* — распределитель воздуха; *3* — реактор; *4* — воздушный холодильник; *5* — отстойник; *6* — соляной фильтр; *7* — адсорбер; *I* — сырье; *II* — воздух; *III* — очищенный продукт; *IV* — вода

Сырье (керосин) нагревают в теплообменнике *1* до температуры 50 °С закачивают в реактор *3*. Перед входом в реактор *3* в сырье через распре-литель *2* подают расчетное количество воздуха. В реакторе *3* происхо-т окисление меркаптанов в присутствии стационарного металлоргани-ского катализатора. На схеме не показан сепаратор, разделяющий очи-енный продукт и дисульфиды.

Демеркаптанизированное сырье вместе с отработанным воздухом вы-одят из куба реактора и закачивают через воздушный холодильник *4* отстойник *5* для отстаивания реакционной массы от воды и далее правляют на соляной фильтр *6* для удаления влаги и адсорбер *7* для уда-ния следов смолистых веществ.

Технология ДМД для очистки авиационного керосина реализована ОАО "Куйбышевский НПЗ" (производительность установки 310 тыс. т/год) в ОАО "Ухтинский НПЗ" (производительность установки 50 тыс. т/год).

Глава 3

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ

3.1. Научно-технологические основы термических процессов

В этом разделе рассмотрены основы и закономерности термо[illegible]ки, кинетики и механизма протекания термических процессов. Ос[illegible]вимся подробнее на каждом из этих направлений.

В соответствии с уравнением Гиббса термодинамическую веро[illegible] протекания химической реакции определяют знаком и величиной [illegible]нения свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического пот[illegible]ла):

$$\ln K_p = -\Delta G/RT,$$

где K_p — константа равновесия, равная $K_p = K_1/K_2$, где K_1 и K_2 — константа скорости прям[illegible]ратной реакций; ΔG — изменение энергии Гиббса; R — газовая постоянная; T — температур[illegible]

Если $K_1 > K_2$ (т. е. реакция идет в сторону образования продукт[illegible] $K_p > 1$ и $\ln K_p > 0$, т. е. $\Delta G < 0$.

Из уравнения Гиббса следует, что отрицательное значение Δ[illegible] низких значениях температуры T и давления p) является услов[illegible] произвольного протекания химической реакции. Причем, чем [illegible] абсолютное значение отрицательной величины ΔG, тем выше веро[illegible] этого условия.

Значение ΔG возрастает с увеличением молекулярной массы у[illegible]дородов (кроме ацетилена) и температуры. Следовательно, высок[illegible]кулярные органические соединения, имеющие больший потенциал [illegible]гии образования ΔG, термически менее стабильны и более склонны [illegible]акциям разложения, особенно при высоких температурах.

Термические процессы нефтепереработки — это эндотермическ[illegible]акции дегидрирования, разложения органических соединений, эк[illegible]мические реакции синтеза, полимеризации, конденсации и т. п. Эти [illegible] реакций различают не только по знаку тепловых эффектов, но и по [illegible]пературной зависимости значений свободной энергии Гиббса. Для [illegible] термических реакций разложения углеводородов значения ΔG уме[illegible]ются с ростом температуры, а для экзотермических — увеличиваются. [illegible] реакции разложения — термодинамически высокотемпера[illegible]

синтеза — термодинамически низкотемпературные. Аналогичный вывод вытекает и из принципа Ле Шателье–Брауна: повышение температуры способствует протеканию эндотермических реакций в сторону продуктообразования, а экзотермических — в обратную сторону.

В интервале температур 300–1200 °С, в котором осуществляют большинство промышленных процессов нефтепереработки, свободная энергия Гиббса линейно зависит от температуры.

Существенное влияние на константы скоростей реакций оказывает давление: его рост способствует реакциям, идущим с уменьшением объема (в основном реакциям синтеза), низкие давления ускоряют реакции разложения.

Прогнозирование вероятности образования того или иного продукта разложения при осуществлении термических процессов также основано на термодинамических данных, в частности на значениях энергии связи между атомами в молекулах. Так, анализ информации, представленной в табл. 3.1, позволяет сделать следующие выводы о направлении разложения некоторых органических и гетероорганических соединений.

— В молекулах алканов наиболее высокое значение энергии разрыва связи между крайним атомом углерода и водородом у метана. Кроме того, значение энергии отрыва атома водорода от вторичного и, особенно, от третичного атома углерода меньше, чем от первичного.

— В молекулах алкенов значение энергии отрыва атома водорода от углеродного атома с двойной связью значительно выше, чем в алканах.

— В молекулах бензола и алкиларомaтических углеводородов значение энергии связи между атомом углерода в кольце и водородом сопоставимо с прочностью С–Н-связи в метане, а энергия отрыва водорода от углерода, сопряженного с ароматическим кольцом, значительно ниже, чем энергия разрыва С–Н-связи в алканах.

— Энергия разрыва углерод-углеродной связи в молекулах всех классов углеводородов всегда ниже энергии разрыва С–Н-связи.

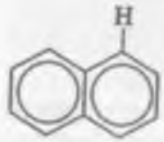
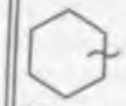
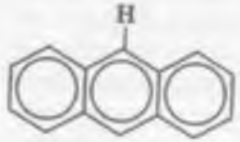
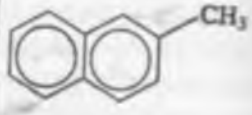
— Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем С–С-связи с первичным, вторичным ($C_{вт}$) и третичным ($C_{тр}$) атомами углерода.

— В алкенах углерод-углеродные двойные связи значительно прочнее, чем С–С-связи в алканах.

— В алкиларомaтических углеводородах углерод-углеродная связь, сопряженная с ароматическим кольцом ($C–C_{ар}$), менее прочна, чем связь С–С в алканах.

При термокрекинге нефтегазового сырья происходит разрыв в первую очередь наиболее слабых связей с образованием продуктов преимущественно с меньшей свободной энергией образования. Таким образом, термодинамический анализ позволяет прогнозировать компонентный состав и подсчитать равновесные концентрации компонентов в продуктах реакций в зависимости от условий проведения термических, а также термокаталитических процессов.

Таблица 3.1. Энергии разрыва связей в некоторых углеводородах и гетероорганических соединениях*

Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
H–H	435	$CH_3–CH_3$	[illegible]
$CH_3–H$	431	$C_2H_5–CH_3$	[illegible]
$C_2H_5–H$	410	$C_3H_7–CH_3$	[illegible]
$C_3H_7–H$	398	$C_4H_9–CH_3$	[illegible]
$C_4H_9–H$	394	$C_2H_5–C_2H_5$	[illegible]
$CH_2=CH–H$	435	$C_3H_7–C_3H_7$	[illegible]
$CH_2=CHCH_2–H$	301	$C_4H_9–n\text{-}C_3H_7$	[illegible]
$C_6H_5–H$	427	$C_4H_9–C_4H_9$	[illegible]
$C_6H_5CH_2–H$	348	$CH_2=CH_2$	[illegible]
$C_6H_5CH_2CH_2–H$	394	$CH_2CH–CH_3$	[illegible]
$(C_6H_5)_2CH–H$	310	$CH_2CHCH_2–CH_3$	[illegible]
		$CH_2C(CH_3)–C_2H_5$	[illegible]
	423		[illegible]
	406		[illegible]
			[illegible]
$CH_3–SH$	293	$C_6H_5–CH_3$	[illegible]
$C_2H_5CH_2–SH$	289	$C_6H_5–C_2H_5$	[illegible]
$C_6H_5–SH$	222	$C_6H_5–C_3H_7$	[illegible]
$CH_3–SCH_3$	301	$C_6H_5CH_2–CH_3$	[illegible]
$C_2H_5–SC_2H_5$	289	$C_6H_5–C_6H_5$	[illegible]
$CH_3S–SCH_3$	293	$C_6H_5CH_2–CH_2C_6H_5$	[illegible]
$C_2H_2S–SC_2H_5$	293	$(C_6H_5)_2CH–CH(C_6H_5)_2$	[illegible]

*Только для выделенных связей.

3.1.1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Данные о механизме и кинетике химических реакций имеют не ко чисто теоретическое, но и большое практическое значение. Изу механизма реакций состоит в установлении энергетически наиболее годных реакционных маршрутов, структуры образующихся на отдел микростадиях промежуточных веществ (активных комплексов, ча и др.) для реагирующих молекул. В свою очередь, механизм реакций воляет установить кинетические закономерности во времени в завис сти от параметров химического процесса.

Химические реакции, протекающие в процессах нефтепереработ весьма разнообразны. Их классифицируют по следующим признакам

— *по термодинамическим показателям*: обратимые и необратим эндо- и экзотермические;

— *по способу активации реагирующих веществ*: термические, катали ческие, фотохимические, радиационно-химические, биохимические, разменно-химические, сонолитические (т. е. осуществляемые под воз действием ультразвука) и др.;

— *по фазовому состоянию реагирующих веществ*: гомо- и гетерофазные;

— *по фазовому состоянию реакционной системы*: гомогенные и гетеро енные;

— *по тепловому режиму реактора*: изотермические и неизотермические;

— *по гидродинамическому режиму реакционного аппарата*: осуществля емые в реакторах идеального вытеснения (проточные и проточно-импульс ные) и идеального смешения (с псевдоожиженным слоем; проточно-цир куляционные с большой кратностью циркуляции; с мешалкой или барбо тажным перемешиванием);

— *по кинетическому признаку*: простые, сложные (параллельные, пос ледовательные, смешанные); моно-, би- или тримолекулярные; осуще ствляемые в кинетической и диффузионной областях реагирования;

— *по компонентному составу исходного сырья*: реакции химических пре вращений индивидуальных веществ и многокомпонентных непрерывных смесей (например, углеводородов нефтяного сырья).

Кинетическое уравнение связывает скорость реакции с параметрами, от которых она зависит. Наиболее важными из этих параметров являются концентрация (C_i), температура (T), давление (p):

$$v_i = f(C_i, T, p).$$

В основе кинетики сложных реакций лежит принцип независимости различных простых реакций, протекающих в одной системе. Из этого принципа следует, что кинетические параметры скоростей простых реакций не зависят от одновременного протекания других реакций. Исходя из этого принципа, для сложной реакции принято составлять систему уравнений скоростей для независимых простых реакций.

Для химической реакции, осуществляемой при постоянных температуре и давлении, ее скорость является функцией только концентрации реагирующих веществ.

В соответствии с законом действующих масс, скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Для взаимодействующих веществ скорость химической реакции определяется по уравнению

$$v_j = k_i C_1^{m_1} C_2^{m_2} \ldots = k_i \Pi_{i=1} C_i^{m_i},$$

где k_i — константа скорости i-й реакции; j — число исходных реагирующих веществ, m_1—m_i — стехиометрические коэффициенты.

Уравнение Аррениуса устанавливает зависимость константы скорости реакции (k) от температуры (T). Химическая реакция может проходить только в результате столкновения молекул реагирующих веществ, обладающих некой минимальной энергией (энергией активации E) для преодоления энергетического барьера:

$$k = k_0 e^{-E/RT},$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, характеризующий частоту столкновений реагирующих молекул; R — универсальная газовая постоянная.

Уравнение Аррениуса — одно из основных уравнений химич кинетики, а энергия активации — важная количественная характе ка реакционной способности веществ.

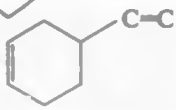
Энергия активации таких реакций равна их тепловому эф Затраты теплоты на распад углеводородной молекулы на ионы на больше, чем энергия гомолитического разрыва связей.

Энергия активации термического разложения углеводородны кул на ионы настолько велика, что такой распад в газовой фазе при ных условиях не происходит. В табл. 3.2 приведены кинетические метры (предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активац в уравнении Аррениуса) молекулярных реакций углеводородов. Отм что наиболее высокое значение энергии активации характерно для ций дегидрирования молекул.

Предэкспоненциальный множитель константы скорости реа распада углеводородных молекул на радикалы в большинстве случае ставляет 10^{15}–10^{17} $с^{-1}$. В первом приближении предэкспоненты в у ниях констант скорости распада углеводородной молекулы по разл связям одинаковы, следовательно, с наибольшей скоростью молекула падается на радикалы по наименее прочной связи.

Если на какой-либо связи в молекуле сосредоточится энергия, р или большая прочности связи, то эта связь разрывается. Распад в принципе, может идти с переходом электронов двухэлектронной на орбитали разных атомов или одного из атомов. В первом случ

Таблица 3.2. Кинетические параметры отдельных молекулярных реакций углевод

Реакции	k_0, $с^{-1}$ (k_0, $см^3 \cdot моль \cdot с^{-1}$)*	E, кДж/м
C=C–C=C–C=C →	$10^{11,9}$	125
C | C=C–C=C–C → C | C–C=C–C=C	$10^{11,2}$	137
→ + H_2	10^{12}	178
→ + H_2	10^{13}	246
2C=C–C=C →  C=C	$10^{10,22}$	103
2 →	$10^{9,78}$	71

*k_0, $с^{-1}$ — для мономолекулярных реакций; k_0, $см^3 \cdot моль \cdot с^{-1}$ — для бимолек ных реакций.

литический распад) образуется два радикала или бирадикал. Во втором случае (*гетеролитический распад*) получают два разноименно заряженных иона.

Продукты реакции могут участвовать в стадиях как продолжения, так и инициирования обрыва цепей, а также ускорять их. В результате термического разложения исходного углеводорода может сильно изменяться глубина реакции.

1.2. МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сырье состоит из большого числа индивидуальных компонентов. Совершенно очевидно, что предсказать или проследить судьбу каждого компонента сырья при воздействии высоких температур невозможно. Поэтому на практике о результатах того или иного высокотемпературного процесса судят обычно по выходам целевых продуктов: газа, бензина, дизельных фракций, кокса, а также по компонентному составу целевых нефтепродуктов. Однако многочисленные исследования термических превращений отдельных углеводородов позволили выделить характерные для данного класса соединений типы реакций.

Превращения алканов. Термодинамические расчеты показывают, что углеводороды этого ряда, начиная с пентана, при повышенных температурах склонны к реакции распада по связи С–С с образованием алкена и алкана:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_qH_{2q+2},$$

где $n = m + q$.

Полученные предельные осколки молекул вновь распадаются на алкен и алкан. Низкомолекулярные углеводороды — этан, пропан и бутаны — также склонны к дегидрированию:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$$

В результате реакции дегидрирования в газах происходит накопление водорода. Распад алканов может происходить по всем связям С–С. Место разрыва связи С–С и, следовательно, преимущественное образование тех или иных продуктов реакции зависит от температуры и давления. Чем выше температура и ниже давление, тем место разрыва углеродной цепи все больше смещается к краю молекулы и при этом значительно возрастает выход газообразных продуктов. При температуре около 450 °С разрыв происходит по середине молекулярной цепи. При повышении давления место разрыва также сдвигается к центру молекулы, поэтому крекинг под давлением позволяет получать больше целевых жидких продуктов.

Большинство ученых считает, что реакция распада алканов имеет цепной характер и подчиняется теории свободных радикалов. Кратко положения этой теории формулируют следующим образом.

1. Поскольку энергия диссоциации связи С–С меньше, чем связи С–Н, то первичный распад под воздействием повышенной температуры происходит по связи С–С. В результате получаем радикалы различной молекулярной массы, например:

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \rightarrow C_4H_9^{\bullet} + C_3H_7^{\bullet}$$

Уравнение Аррениуса — одно из основных уравнений химич кинетики, а энергия активации — важная количественная характер ка реакционной способности веществ.

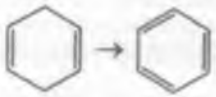
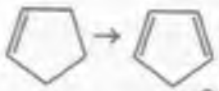
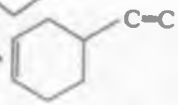
Энергия активации таких реакций равна их тепловому эф Затраты теплоты на распад углеводородной молекулы на ионы н больше, чем энергия гомолитического разрыва связей.

Энергия активации термического разложения углеводородных кул на ионы настолько велика, что такой распад в газовой фазе при ных условиях не происходит. В табл. 3.2 приведены кинетические метры (предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активац в уравнении Аррениуса) молекулярных реакций углеводородов. Отм что наиболее высокое значение энергии активации характерно для ций дегидрирования молекул.

Предэкспоненциальный множитель константы скорости ре распада углеводородных молекул на радикалы в большинстве случа ставляет 10^{15}–10^{17} $с^{-1}$. В первом приближении предэкспоненты в ниях констант скорости распада углеводородной молекулы по разл связям одинаковы, следовательно, с наибольшей скоростью молекул падается на радикалы по наименее прочной связи.

Если на какой-либо связи в молекуле сосредоточится энергия, р или большая прочности связи, то эта связь разрывается. Распад в принципе, может идти с переходом электронов двухэлектронной на орбитали разных атомов или одного из атомов. В первом случа

Таблица 3.2. Кинетические параметры отдельных молекулярных реакций углевод

Реакции	k_0, $с^{-1}$ (k_0, $см^3 \cdot моль \cdot с^{-1}$)*	E, кДж/м
C=C–C=C–C=C →	$10^{11,9}$	12
C=C(C)–C=C–C → C–C(C)=C–C=C	$10^{11,2}$	137
 + H_2	10^{12}	178
 + H_2	10^{13}	246
2C=C–C=C →  C=C	$10^{10,22}$	103
2 →	$10^{9,78}$	71

*k_0, $с^{-1}$ — для мономолекулярных реакций; k_0, $см^3 \cdot моль \cdot с^{-1}$ — для бимо ных реакций.

литический распад) образуется два радикала или бирадикал. Во втором случае (*гетеролитический распад*) получают два разноименно заряженных она.

Продукты реакции могут участвовать в стадиях как продолжения, так инициирования обрыва цепей, а также ускорять их. В результате терми ского разложения исходного углеводорода может сильно изменяться убина реакции.

1.2. МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сырье состоит из большого числа индивидуальных компонентов. Со ершенно очевидно, что предсказать или проследить судьбу каждого ком понента сырья при воздействии высоких температур невозможно. Поэто му на практике о результатах того или иного высокотемпературного про цесса судят обычно по выходам целевых продуктов: газа, бензина, дизель ных фракций, кокса, а также по компонентному составу целевых нефте продуктов. Однако многочисленные исследования термических превра щений отдельных углеводородов позволили выделить характерные для данного класса соединений типы реакций.

Превращения алканов. Термодинамические расчеты показывают, что углеводороды этого ряда, начиная с пентана, при повышенных темпера турах склонны к реакции распада по связи С–С с образованием алкена и алкана:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_qH_{2q+2},$$

где $n = m + q$.

Полученные предельные осколки молекул вновь распадаются на ал кен и алкан. Низкомолекулярные углеводороды — этан, пропан и бута ны — также склонны к дегидрированию:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$$

В результате реакции дегидрирования в газах происходит накопление водорода. Распад алканов может происходить по всем связям С–С. Место разрыва связи С–С и, следовательно, преимущественное образование тех или иных продуктов реакции зависит от температуры и давления. Чем выше температура и ниже давление, тем место разрыва углеродной цепи все больше смещается к краю молекулы и при этом значительно возраста ет выход газообразных продуктов. При температуре около 450 °С разрыв происходит по середине молекулярной цепи. При повышении давления место разрыва также сдвигается к центру молекулы, поэтому крекинг под давлением позволяет получать больше целевых жидких продуктов.

Большинство ученых считает, что реакция распада алканов имеет цеп ной характер и подчиняется теории свободных радикалов. Кратко поло жения этой теории формулируют следующим образом.

1. Поскольку энергия диссоциации связи С–С меньше, чем связи С–Н, то первичный распад под воздействием повышенной температуры происходит по связи С–С. В результате получаем радикалы различной мо лекулярной массы, например:

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \rightarrow C_4H_9^{\bullet} + C_3H_7^{\bullet}$$

Происходит возникновение (инициирование) цепной реакции.

Ненасыщенные соединения со свободной валентной связью, называемые падающиеся мгновенно на более устойчивые соединения, называемые *бодными радикалами*. К ним относят также и водородный радикал.

2. Радикалы более высокой молекулярной массы, не обладающие в данных условиях хотя бы минимальной стабильностью, мгновенно ва распадаются с образованием устойчивого непредельного углеводорода и нового радикала, в том числе и водородного атома, например:

$$^{\bullet}C_5H_{11} \rightarrow \begin{cases} C_4H_8 + CH_3^{\bullet} \\ C_5H_{10} + H^{\bullet} \end{cases}$$

При этом, как видно, концентрация свободных радикалов в реакционной смеси растет.

3. Свободные радикалы, сталкиваясь с молекулами исходного сырья, порождают цепную реакцию образования новых радикалов:

$$RH + H^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2;$$
$$R_1H + R^{\bullet} \rightarrow R_1^{\bullet} + RH$$

Идет развитие цепной реакции.

Единственным результатом соударения свободного радикала с молекулой сырья будет отрыв водорода от предельного углеводорода. С большей степенью вероятности этот отрыв будет происходить от третичных, вторичных и первичных атомов углерода, порождая радикалы различного строения, например при пиролизе пропана:

$$CH_3CH_2CH_3 + CH_3^{\bullet} \rightarrow \begin{cases} CH_3CH^{\bullet}CH_3 + CH_4 \\ CH_3CH_2CH_2^{\bullet} + CH_4 \end{cases}$$

При 600 °С вероятность образования свободных радикалов с водородом у вторичных (1) и первичных (2) атомов углерода составляет соотношение 1 : 2. Время жизни свободных радикалов очень мало, порядка 10^{-3}–10^{-4} с, так как за это время они успевают встретиться с неразрушимыми молекулами сырья. Энергия активации реакций этого типа составляет 40–80 кДж/моль, т. е. значительно ниже, чем для прямого разрыва алкана. Свободные радикалы при развитии цепной реакции возникают вновь и вновь, и в результате очень большая часть исходных молекул алкана вовлекается в реакцию. Следовательно, основную массу продуктов реакции получают в результате развития именно цепной реакции через свободные радикалы, а не в результате прямого разрыва углеродной цепи. Разрыв углеродной цепи — только начало длинного ряда превращений, как бы первичный толчок.

4. При достижении равновесия вероятность встречи свободных радикалов друг с другом становится не меньшей, чем вероятность их соударения с молекулами исходного сырья. Это приводит к обрыву цепи в результате реакций, происходящих с образованием стабильных алканов:

а) рекомбинации радикалов:

$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_6;$$

б) диспропорционирования радикалов:

$$CH_3^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow CH_4 + C_2H_4.$$

В итоге в продуктах реакции накапливаются устойчивые при данной температуре предельные и непредельные углеводороды, а также молекулярный водород.

Превращения алкенов. В прямогонном сырье для крекинга ненасыщенные углеводороды отсутствуют, но они всегда образуются при распаде углеводородов других классов. На примере олефинов особенно легко проследить решающее влияние температуры на направление превращения. Низкие температуры и высокие давления стимулируют реакции полимеризации низкомолекулярных олефинов:

$$nC_nH_{2n} \rightarrow (C_nH_{2n})_n$$

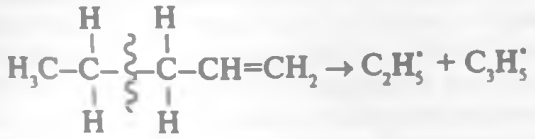
Чем выше давление, тем быстрее идет полимеризация. Однако при повышении температуры термодинамическая вероятность полимеризации резко падает и равновесие смещается в обратную сторону. Чем больше время пребывания сырья в зоне высоких температур, тем быстрее идет распад продуктов уплотнения. В обычных условиях крекинга (около 500 °С, давление до 7 МПа) олефины, образовавшиеся при распаде предельных компонентов сырья или в результате уплотнения в начальный период крекинга низкомолекулярных алкенов, в основном претерпевают распад.

Анализ энергетических особенностей молекулы олефина показывает, что наименьшей энергией диссоциации обладает связь С–С, находящаяся в β-положении по отношению к двойной связи:

$$\underset{\gamma}{-C-}\underset{\beta}{-C-}\underset{\alpha}{C=}\underset{\alpha}{C-}\underset{\beta}{-C-}\underset{\gamma}{-C-}\underset{\delta}{C-}$$

Это так называемое *правило β-связи* определяет наиболее вероятное место распада в углеродной цепи.

Механизм распада алкенов, так же как и алканов, имеет цепной характер. Первичный распад по β-связи дает начало двум радикалам. Так, для пентена:



Далее:

$$C_5H_{10} + R^{\bullet} \rightarrow RH + CH_3CH_2\dot{C}HCH{=}CH_2$$

Радикал $C_5H_9^{\bullet}$ весьма неустойчив, и сразу происходит его распад на бутадиен и радикал метил:

$$CH_3CH_2CHCH{=}CH_2 \rightarrow CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + CH_3^{\bullet}$$

Дальнейшее развитие цепной реакции идет через радикал метил. Этот механизм хорошо объясняет получение бутадиена и метана из пентена:

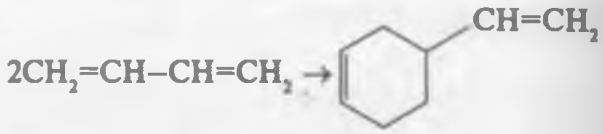
$$C_5H_{10} \rightarrow C_4H_6 + CH_4$$

При более высоких температурах (600–700 °С) аналогичные ре осуществляют и для низших олефинов C_2–C_4. Так, из этилена пр бутадиен и водород.

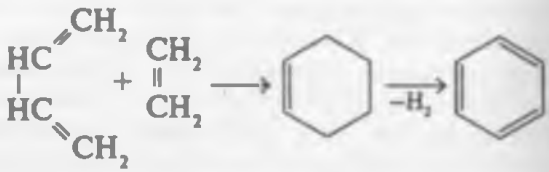
Условия пиролиза (температура до 700 °С и низкое давление) ко ствуют также протеканию реакций дегидрирования алкенов:

$$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$$

В результате в продуктах пиролиза накапливаются диолеф углеводороды весьма склонны при температурах около 700 °С к по ризации (1) и конденсации с алкенами (2) с образованием цикл углеводородов:



Винилциклогексен



Получающиеся при конденсации циклоолефины легко деге руются до ароматических углеводородов. Этот синтез называет вым, он является одним из главных путей образования аренов при лизе.

Превращения циклоалканов. Для циклоалканов наиболее харак следующие типы превращения при высоких температурах:

1) деалкилирование боковых алкановых цепей;

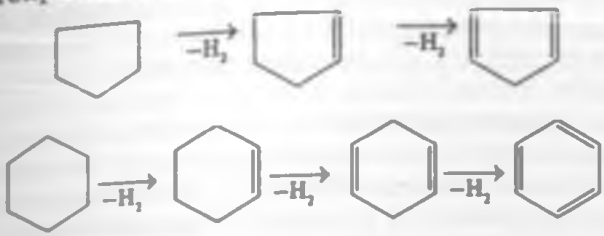
2) дегидрирование кольца с образованием циклоалкенов и аре

3) частичная или полная дециклизация полициклоалканов деалкилирования;

4) распад циклоалканов с образованием олефинов или парафи

Деалкилирование — реакция, аналогичная распаду алканов. Тер ская устойчивость боковых алкановых цепей значительно ниже усл вости кольца. Поэтому расщепление цепей является преимущест направлением первичного распада алкилциклоалканов. При темпе около 500 °С расщепление происходит главным образом посередине Деалкилирование — типичный пример реакций последовательного По мере увеличения продолжительности нагрева боковые цепи ста ся короче. Труднее всего отщепляются метильная и этильная группы ное деалкилирование возможно лишь при более высоких темпера Повышение давления препятствует деалкилированию. Укороченн ковая цепь, так же как и отщепленный осколок, могут быть либо н щенными, либо ненасыщенными. При исчерпывающем деалкилиро циклический радикал насыщается водородом, всегда присутствую в продуктах распада.

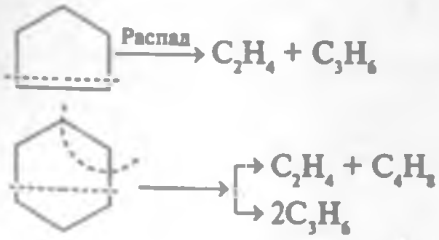
Дегидрирование — более высокотемпературная реакция, ведущая к накоплению в продуктах крекинга и пиролиза циклоалканов и аренов. Реакции благоприятствует пониженное давление:



Бициклические нафтены при этой реакции могут дать начало углеводородам рядов тетралина и нафталина. При пиролизе дегидрирование частичленных нафтенов наряду с диеновым синтезом является наиболее вероятным путем глубокой ароматизации сырья.

Децикализация полициклических нафтенов приводит к последовательному упрощению молекул и сопровождается деалкилированием. Схематично эти превращения можно представить в следующем виде:

Одновременно (особенно при высоких температурах) протекают реакции дегидрирования. Циклопентан, циклогексан и их ближайшие гомологи при 550–600 °С распадаются на два непредельных осколка:



При 700–800 °С циклогексан распадается иначе, с образованием бутадиена:

$$C_6H_{12} \rightarrow C_2H_6 + C_4H_6$$

Реакции протекают по молекулярному механизму. Термодинамически и кинетически реакция распада конкурирует с реакцией дегидрирования, поэтому в продуктах крекинга можно обнаружить в сравнимых количествах и алкены, и арены.

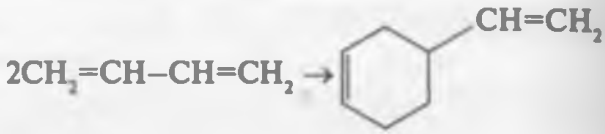
Превращения аренов. Арены наиболее термически устойчивы, поэтому они накапливаются в жидких продуктах крекинга тем в больших коли-

При более высоких температурах (600–700 °С) аналогичны ре осуществляют и для низших олефинов C_2–C_4. Так, из этилена по бутадиен и водород.

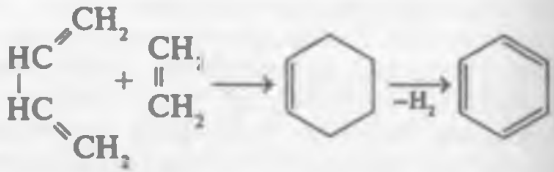
Условия пиролиза (температура до 700 °С и низкое давление) ствуют также протеканию реакций дегидрирования алкенов:

$$C_4H_8 \rightarrow C_4H_6 + H_2$$

В результате в продуктах пиролиза накапливаются диолефин углеводороды весьма склонны при температурах около 700 °С к по ризации (1) и конденсации с алкенами (2) с образованием цикли углеводородов:



Винилциклогексен



Получающиеся при конденсации циклоолефины легко дег руются до ароматических углеводородов. Этот синтез называется ди вым, он является одним из главных путей образования аренов при п лизе.

Превращения циклоалканов. Для циклоалканов наиболее харак следующие типы превращения при высоких температурах:

1) деалкилирование боковых алкановых цепей;

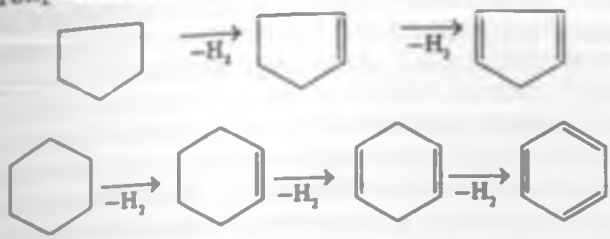
2) дегидрирование кольца с образованием циклоалкенов и арен

3) частичная или полная дециклизация полициклоалканов деалкилирования;

4) распад циклоалканов с образованием олефинов или парафин

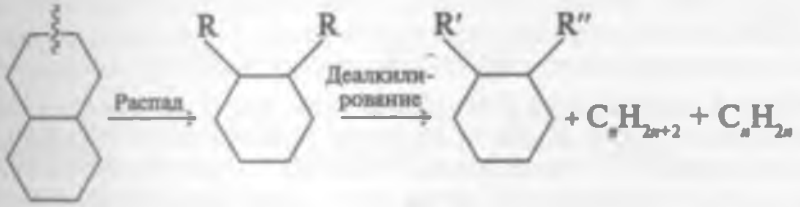
Деалкилирование — реакция, аналогичная распаду алканов. Тер ская устойчивость боковых алкановых цепей значительно ниже усто вости кольца. Поэтому расщепление цепей является преимуществе направлением первичного распада алкилциклоалканов. При темпер около 500 °С расщепление происходит главным образом посередине Деалкилирование — типичный пример реакций последовательного По мере увеличения продолжительности нагрева боковые цепи стан ся короче. Труднее всего отщепляются метильная и этильная группы ное деалкилирование возможно лишь при более высоких темпера Повышение давления препятствует деалкилированию. Укороченн ковая цепь, так же как и отщепленный осколок, могут быть либо н щенными, либо ненасыщенными. При исчерпывающем деалкилиров циклический радикал насыщается водородом, всегда присутствую в продуктах распада.

Дегидрирование — более высокотемпературная реакция, ведущая к накоплению в продуктах крекинга и пиролиза циклоалканов и аренов. Реакции благоприятствует пониженное давление:

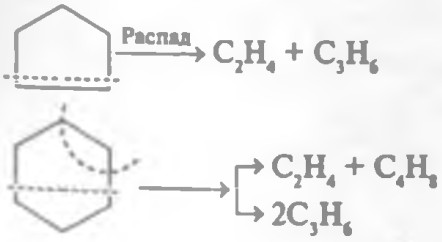


Бициклические нафтены при этой реакции могут дать начало углеводородам рядов тетралина и нафталина. При пиролизе дегидрирование частичленных нафтенов наряду с диеновым синтезом является наиболее вероятным путем глубокой ароматизации сырья.

Децикализация полициклических нафтенов приводит к последовательному упрощению молекул и сопровождается деалкилированием. Схематично эти превращения можно представить в следующем виде:



Одновременно (особенно при высоких температурах) протекают реакции дегидрирования. Циклопентан, циклогексан и их ближайшие гомологи при 550–600 °С распадаются на два непредельных осколка:



При 700–800 °С циклогексан распадается иначе, с образованием бутадиена:

$$C_6H_{12} \rightarrow C_2H_6 + C_4H_6$$

Реакции протекают по молекулярному механизму. Термодинамически и кинетически реакция распада конкурирует с реакцией дегидрирования, поэтому в продуктах крекинга можно обнаружить в сравнимых количествах и алкены, и арены.

Превращения аренов. Арены наиболее термически устойчивы, поэтому они накапливаются в жидких продуктах крекинга тем в больших коли-

чествах, чем выше температура процесса. При пиролизе НГС арены
ются главной составной частью так называемой *смолы пиролиза*.

Арены с длинными боковыми цепями способны деалкилиров
Преимущественное место отрыва боковой цепи находится между
и вторым атомами углерода в цепи, т. е. в β-положении от углерода
Поэтому при деалкилировании получают главным образом моно
рованные арены.

Голоядерные углеводороды любой степени цикличности (б
нафталин, антрацен и др.), так же как и арены с короткими боковы
пями, практически не подвергаются распаду. Единственным напр
ем их превращений является конденсация с выделением водорода
исходит накопление полициклических аренов. В результате конде
бензола, нафталина и других многоядерных аренов образуются ди
динафтил и им подобные углеводороды:

$$2C_6H_6 \rightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + H_2;$$
$$2C_{10}H_8 \rightarrow C_{10}H_7{-}C_{10}H_7 + H_2$$

Протекание этих реакций также происходит по радикально-цепн
механизму. Образующийся радикал водорода $H^{\bullet}$ порождает ароматич
радикалы

$$C_6H_6 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + C_6H_5^{\bullet},$$

которые в дальнейшем рекомбинируют, что и приводит к образо
конденсированных молекул. Развитие реакций конденсации разно
ных циклических углеводородов приводит в итоге к образованию уг
дов (кокса). Постепенное увеличение молекулярной массы, повы
содержания углерода и потерю водорода в результате конденсаци ар
тических структур можно изобразить следующей схемой (на пр
нафталина):

Нафталин Динафтил Перилен

Эта и аналогичные ей реакции по мере поликонденсации пр
к образованию твердых карбоидов, содержащих минимальное коли
водорода.

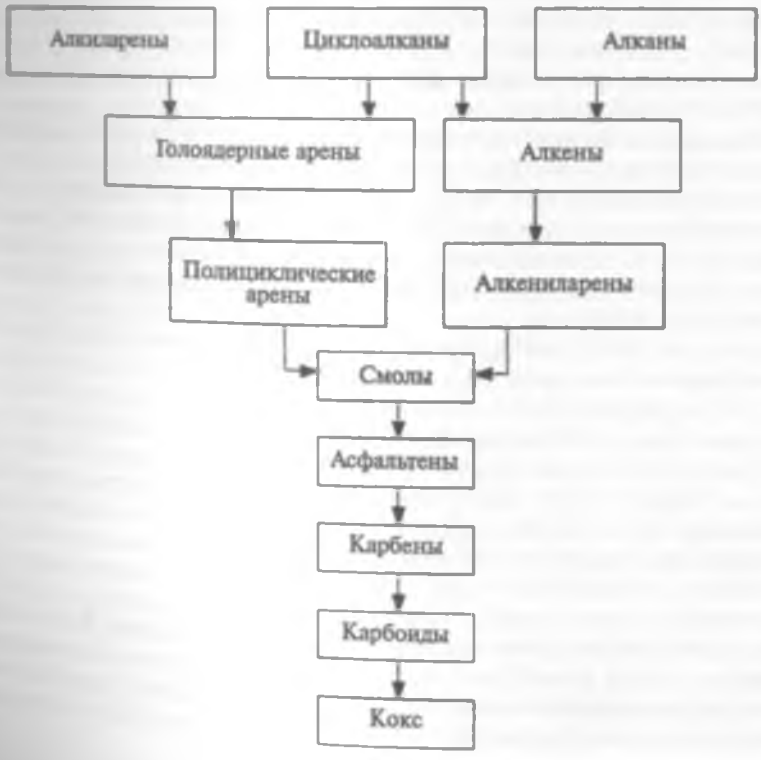
Таким образом, очевидно, что нефтяной кокс не является моди
цией углерода, получающейся при распаде углеводородов на элем
а имеет углеводородное строение. Если целью процесса не является
чение нефтяного кокса, то коксообразование весьма нежелательн

Начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исход-го сырья и режима крекинга. Сырье, содержащее алканы и алкиларе-, претерпевает в начале разложение, подготовливающее сырье для следующих реакций уплотнения: голоядерные арены и алкены. Образо-ние продуктов уплотнения происходит по радикально-цепному механизму рез алкильные и бензильные радикалы. Последовательность и тип полу-емых продуктов уплотнения представлены на схеме, приведенной ниже.

Каждый последующий продукт уплотнения обладает все более высо-ми молекулярной массой и степенью ароматичности, а также умень-шающейся растворимостью. Карбоиды не растворимы в горячем бензо-е; карбены растворимы в бензоле, но не растворимы в сероуглероде хлороформе; асфальтены растворимы во всех этих растворителях, е осаждаются легкими парафинами.

Сернистые соединения, присутствующие в сырье крекинга и пироли-з, либо разлагаются с выделением сероводорода, меркаптанов и углево-родных осколков, либо, благодаря своей термической устойчивости (тиофены и им подобные), накапливаются в более высокомолекулярных продуктах.

Подводя итог обсуждению химических превращений углеводородов различного строения при термических процессах, можно сделать вывод, что при физико-химической переработке нефтяного сырья происходят следующие основные реакции: распад, деалкилирование, дегидрирование,



полимеризация, циклизация алкенов, дециклизация цикло
конденсация алкенов, аренов, реакции глубокого уплотнения до
и др. От глубины этих реакций и преобладания того или иного ти
вращений молекул НГС и зависят выходы газа, бензина, про
фракций, крекинг-остатка и кокса, а также качество и химическ
целевых продуктов.

В свою очередь, степень превращения сырья и протекание
ленных химических процессов зависят и от природы сырья, и от пр
ров реакций.

3.1.3. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ

При любом термическом процессе переработки углеводородн
рья образуются газы, бензин, средние дистилляты, тяжелые остат
фракции и кокс. Выход, соотношение между продуктами реакции,
ства этих продуктов зависят от многих факторов, но главную роль
состав сырья, температура, давление, продолжительность реакции, р
куляция.

Сырье. При осуществлении промышленных термических про
переработки нефтегазового сырья следует учитывать его термоста
ность. Она определена групповым химическим и фракционным сост
этого сырья. При близком групповом химическом составе сырья
мостабильность будет снижаться с утяжелением фракционного сост

Термическая устойчивость углеводородов возрастает в ряду: *н*-алка
изоалканы → циклоалканы → арены → циклоалканоарены → пол
лические арены. Обогащение сырья аренами значительно повыш
термическую стабильность.

Соотношение в сырье алканов и аренов играет большую роль в к
тике коксообразования при его термическом разложении. Алканы
жают кинетическую устойчивость сырья. Кроме того, снижая раств
щую способность дисперсионной среды по отношению к асфальт
они способствуют их агрегации и выпадению в отдельную фазу с дал
шим осаждением на внутренней поверхности змеевика печи, приводя
к коксообразованию.

Сырье с высоким содержанием алканов как наименее стабильн
дет наилучшим для процессов, целевыми продуктами которых явл
продукты разложения (газ пиролиза, бензиновые и газойлевые фр
коксования и т. д.). Напротив, сырье с высоким содержание аренов
почтительно для процессов, где целевым является продукт полико
сации — нефтяной кокс. Нафтеновое сырье является промежуто
и в зависимости от глубины крекинга может дать легкие продукты р
жения типа деалкилированных циклоалканов, которые, попадая в
кинг-бензин, придают ему более высокое октановое число, чем у бе
на, полученного при крекинге парафинистого сырья.

Влияние температуры и продолжительности процесса. Из уравне
Аррениуса следует, что скорость химической реакции увеличивает
4 раза при повышении температуры на каждые 10 °С. В промышл
условиях при осуществлении термических процессов чаще использу

ятие "температурный градиент скорости", т. е. это число градусов, на ко-
рое необходимо повысить температуру для удвоения скорости реакции.
Понятно, что эти температурные градиенты скорости различают-
ся в разных температурных интервалах.

Продолжительность пребывания сырья в зоне реакции при одной
и той же температуре влияет на степень превращения сырья и глубину раз-
ложения. Чем больше время пребывания сырья в зоне реакции, тем выше
глубина разложения, но тем больше будет образовываться и кокса.
Поэтому время пребывания сырья в зоне реакции (например, в трубах печи
термического крекинга или висбрекинга) сводят к минимуму, ограничи-
ваясь 1,5–2 мин, с целью исключения быстрого отложения кокса в трубах
печи при высоких температурах. Для достижения необходимой глубины
разложения увеличивают время пребывания сырья и продуктов реакции
при заданной температуре крекинга в специальных выносных необогре-
ваемых камерах — сокинг-камерах.

Для многих температурных интервалов продолжительность реакции
и температура взаимозаменяемы, т. е. один и тот же результат термичес-
кого процесса можно получить, сокращая продолжительность реакции
и повышая температуру. И наоборот.

Таким образом, чтобы увеличить выход продуктов разложения (газа,
бензина) и снизить выход продуктов уплотнения (остатка, кокса), следует
создать в реакционной зоне по возможности высокую температуру при
соответственно небольшой продолжительности процесса.

Наиболее яркий пример таких процессов — пиролиз с получением мак-
симального выхода газа, богатого непредельными углеводородами. На
современных трубчатых пиролизных установках температура в реакцион-
ном змеевике достигает 840–900 °С при времени контакта 0,1–0,3 с.

При рассмотрении основных факторов, влияющих на процесс терми-
ческого крекинга, следует учитывать, что сырье и продукты термодест-
рукции существуют в реакционной зоне в газовой или жидкой (чаще
в смешанной, газожидкостной) фазе. Для легкого дистиллятного сырья
температура процесса всегда выше температуры полного испарения дис-
тиллята. Если применяют высокое давление, то температуру полного ис-
парения сырья повышают. Однако и в этом случае дистиллят обычно
находится в газовой фазе, так как температура в зоне реакции выше кри-
тической температуры сырья. Иное положение возникает при крекинге
тяжелого остатка. В этом случае, как правило, сырье и продукты находят-
ся в гетерофазном (газожидкостном) состоянии: чем выше температура
и чем ниже давление, тем больше доля газовой фазы. Фазовое состояние
продуктов крекинга зависит от глубины превращения сырья, так как при
значительном выходе продуктов разложения высокое парциальное дав-
ление их паров обеспечит переход в газовую фазу и более высококипящих
продуктов уплотнения.

Влияние давления. При низких давлениях значительную роль играет
обрыв цепей на стенках реактора в ходе радикально-цепных реакций
крекинга. Повышение давления, естественно, влияет только на реакции,
протекающие в газовой фазе. До определенного предела давление спо-
собствует контакту молекул и тем самым активизирует их взаимодействие.

При дальнейшем повышении давления подвижность молекул
ется, и газовая фаза по свойствам все более приближается к
где радикалы окружены "клеткой" из соседних молекул ("
эффект), что затрудняет развитие цепи.

Повышение давления влияет не только на скорость реакций,
их направление, т. е. на состав продуктов крекинга. С увеличе
ния возрастает скорость вторичных превращений продуктов раз
(полимеризации, алкилирования, перераспределения водорода),
образом, с повышением давления уменьшается выход газообраз
дуктов распада и увеличивается количество продуктов уплотнения

С повышением давления сокращается объем газовой фазы,
плотность ее возрастает примерно пропорционально давлению.

Однако для такой разновидности термического крекинга,
лиз, где низкое давление оправдано большим выходом газообр
левых продуктов (этилен, пропилен), а также для так называемых
контактных процессов низкое давление является положительн
ром, так как оно способствует реакциям распада и быстрому уда
реакционной зоны продуктов первичного разложения исходно

В процессах термического крекинга, протекающих в жидк
используют тяжелое сырье — нефтяные остатки, тяжелые дист
Если предусмотрено неглубокое разложение сырья (например,
жения вязкости остатка в процессе висбрекинга), конечный про
держит небольшое количество легких фракций (газ, бензин), кото
ходятся в газовой фазе. Основная масса продукта, как и исходно
остается в жидкости. При наличии глубокого превращения, как
исходит в процессе коксования, крекинг протекает в камере или
верхности теплоносителя с образованием твердого остатка и пар
дуктов разложения. В процессе висбрекинга роль давления не
поскольку повышенное давление лишь немного увеличивает про
способность установки. При коксовании роль давления больше (
но при переработке дистиллятного сырья), поскольку реакции уп
ния будут протекать не только в жидкой фазе, но и за счет конд
паров высокоароматизированных продуктов разложения.

Роль рециркуляции. Для дистиллятного сырья, подвергаемого
крекингу, при повышении температуры выход бензина растет и до
максимума. При дальнейшем повышении температуры выход его
ется за счет усиленного газообразования и коксообразования. Для
сырья максимальный выход бензина может составить лишь 50 % от
симально возможного. Для крекинга тяжелых остатков этот пока
значительно ниже.

Поскольку часть крекируемого сырья при этом не превращается,
в некоторых схемах крекинга производится выделение непрореаг
шей части сырья и возврат его в зону реакции — это так назыв
крекинг с рециркуляцией. В результате при сравнительно низком
образовании растет выход бензина, но соответственно сокращается
изводительность установки по свежему сырью. Отношение количе
циркулирующей фракции к количеству свежего сырья называется

циентом рециркуляции $K_р$, а отношение загрузки печи к количеству
жего сырья — коэффициентом загрузки $K_з$.

$$K_р + 1 = K_з.$$

Необходимо отметить, что при проведении крекинга с рециркуляци-
содержание аренов и алкенов в продуктах будет увеличиваться, а алка-
е уменьшаться.

При крекинге гудрона с целью получения котельного топлива (т. е.
процессе висбрекинга) рециркулят оставляют в крекинг-остатке
я обеспечения необходимой вязкости, т. е. в этом случае процесс
водят без рециркуляции.

Продукты термокрекинга нефтегазового сырья — это газы,
идкость и твердые вещества — пек и кокс. Газообразные продукты бога-
ы алкенами. Термокрекинг сырья, обогащенного моноядерными арена-
ки, позволяет получить крекинг-газ со значительным содержанием водо-
рода.

Газообразные продукты крекинга под давлением и коксования тяже-
ого жидкого сырья содержат до 30 % (мас.) алкенов.

Рост давления снижает выход газа за счет сдвига равновесного состоя-
ния обратимых газожидкофазных реакций в сторону уменьшения объема
реакционной смеси, т. е. в сторону исходных соединений, и протекания
реакций уплотнения и конденсации.

Жидкие продукты термокрекинга имеют повышенное содержание алке-
нов и аренов. С утяжелением их фракционного состава происходит снижение
"непредельности" и рост "ароматичности".

В состав пека и кокса помимо углерода [94—95 % (мас.)] и водорода
входят серо-, азот-, кислород- и металлосодержащие компоненты.

Теплота реакций. При термических процессах одновременно протека-
ют реакции распада и уплотнения. Первые из этих реакций идут с погло-
щением теплоты, вторые — с выделением теплоты.

Суммарный тепловой эффект процесса зависит от того, какие из этих
реакций преобладают. Суммарный тепловой эффект термического кре-
кинга отрицателен, и поэтому необходимо подводить теплоту со стороны.

Теплоту процесса термического крекинга выражают в расчете на 1 кг
сырья или на 1 кг образующегося бензина. Она составляет 1,25—1,47 МДж/кг
бензина при крекинге газойля и 0,12—0,25 МДж/кг сырья — при висбре-
кинге мазута.

Глубина превращения. Глубину превращения при термических процес-
сах характеризуют выходом бензина в расчете на исходное сырье. Глубина
превращения ограничена образованием кокса и газа.

С повышением температуры и времени пребывания сырья в зоне ре-
акции выход кокса растет.

При крекинге легких видов сырья продуктов уплотнения образуется
немного, и на выход бензина влияет, главным образом, газообразование.
Выход газа при крекинге сначала пропорционален выходу бензина, но по
мере углубления процесса относительный выход газа растет. При очень
глубоком крекинге скорость образования газа из бензина начинает пре-
вышать скорость образования бензина.

3.2. Промышленные технологии термических процессов переработки нефтегазового сырья

3.2.1. ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО ДИСТИЛЛЯТНОГО ИЛИ ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Термический крекинг под давлением — один из самых старых ко-химических процессов нефтепереработки, разработанный в 1913 риканским изобретателем В. Бартоном. Новые технологические ки этого процесса сегодня не строят, а действующие установки — тически выработали свой ресурс и демонтируются.

Сырье и параметры процесса. Термический крекинг под давлени водят с целью получения дополнительного количества "светлых" продуктов, термогазойля (сырья для производства техни углерода) и дистиллятного крекинг-остатка (сырья для произ высококачественного кокса).

Процесс осуществляют под давлением от 2 до 7 МПа при темп 480–540 °С. Время пребывания сырья в зоне реакции — 1,5–2,5 ч 15 мин — в выносной камере).

Используют остаточное (мазуты, гудроны и полугудро около 70 %) и дистиллятное (тяжелые газойли каталитического кре тяжелая смола пиролиза, экстракты селективной очистки масел сырье.

Общим для всех установок термокрекинга является наличие тр той печи. Для обеспечения требуемой глубины превращения при п ботке остаточного и тяжелого сырья предусмотрены специальные ционные аппараты, в которых сырье выдерживается определенное при температуре реакции.

На установках термокрекинга под давлением сохранена оправ себя на практике двухпечная система с рециркуляцией. При этом вой печи проходит мягкий крекинг исходного сырья, а во второй — кий крекинг более термостойких дистиллятных рециркулируемых ций, что приводит к необходимому росту глубины ароматизации тер зойля.

На рис. 3.1 представлена принципиальная схема установки тер кинга под давлением.

Исходное сырье после нагрева в теплообменнике *26* поступает нюю секцию колонны *6*. Она разделена на две секции полуглухой кой, которая позволяет перейти в верхнюю секцию только парам дукты конденсации паров крекинга в верхней секции накапливают кумуляторе (кармане) внутри колонны. Потоки тяжелого и легки рья, отбираемые соответственно с низа и из аккумулятора колон подают в змеевики трубчатых печей *1* и *2*, где их нагревают до темп соответственно 500 и 550 °С и далее они поступают для углублени кинга в выносную реакционную камеру *3*. Продукты крекинга зат правляют в испаритель высокого давления *4*. Крекинг-остаток и тер

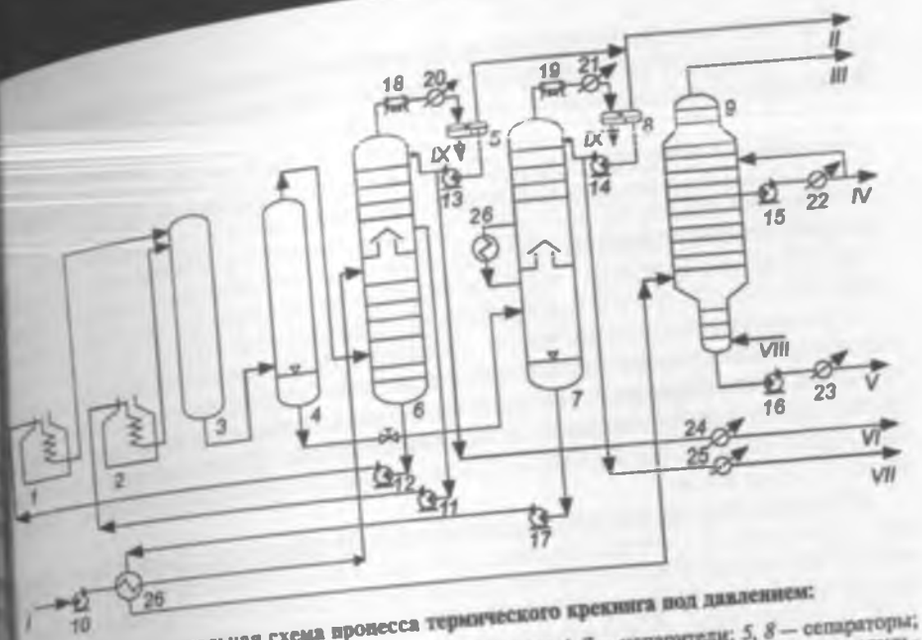


Рис. 3.1. Принципиальная схема процесса термического крекинга под давлением:
1, 2 — трубчатые печи; *3* — выносная реакционная камера; *4, 7* — испарители; *5, 8* — сепараторы; *6, 9* — колонны; *10–17* — насосы; *18, 19* — аппараты воздушного охлаждения; *20–25* — холодильники; *26* — теплообменники; *I* — сырье; *II* — газы на ГФУ; *III* — газы и водяной пар к вакуумной системе; *IV* — термогазойль; *V* — крекинг-остаток; *VI* — бензин на стабилизацию; *VII* — тяжелый бензин; *VIII* — водяной пар; *IX* — вода

зойль через редукционный клапан поступают в испаритель низкого давления *7*, а газы и пары бензинокеросиновых фракций — в колонну *6*.

Уходящие с верха колонны *6* и испарителя *7* газы и пары бензиновой фракции охлаждают в конденсаторах-холодильниках и они поступают в газосепараторы *5* и *8*. Газы направляют на ГФУ. Балансовое количество бензина из колонны *6* откачивают на стабилизацию, а тяжелый бензин из испарителя *7* выводят с установки.

Крекинг-остаток, выводимый с низа испарителя *7*, подвергают вакуумной перегонке в колонне *9* с получением вакуумного термогазойля и вакуумного дистиллятного крекинг-остатка.

Ниже приведены ***технологические показатели установки термического крекинга*** дистиллятного сырья с получением вакуумного термогазойля:

	Температура, °С	Давление, МПа
Печь 1:		
вход	390–410	5,0–5,6
выход	490–500	2,2–2,7
Печь 2:		
вход	290–320	5,5–6,5
выход	530–550	2,2–2,8
Реакционная камера 3:		
верх	495–500	0,85–1,2
низ	460–470	0,85–1,2
Ректификационная колонна 6		
верх	210–220	0,8–1,2
низ	390–410	0,8–1,2

Примерный ***выход продуктов процесса термокрекинга*** дистиллятного сырья, направленного на получение крекинг-остатка, приведен [% (мас.)]:

Газ	[illegible]
Головка стабилизации бензина	[illegible]
Стабильный бензин	[illegible]
Термогазойль	[illegible]
Дистиллятный крекинг-остаток	[illegible]
Потери	[illegible]
Итого:	[illegible]

Продукты термического крекинга. При крекинге под давлением мазута или гудрона состав газов довольно близок, он характеризуется значительным содержанием сухой части (метан, этан) и умеренным (до 30 %) содержанием непредельных углеводородов. Такой состав обусловлен радикально-цепным механизмом процесса и нестабильностью радикалов C_3H_7 и выше.

Жидким продуктам крекинга свойственно присутствие алкенов и диенов. При средней глубине процесса крекинг-бензины обладают невысоким октановым числом (60–65); с углублением процесса концентрация ароматических углеводородов возрастает, поэтому октановое число растет.

С утяжелением фракционного состава продуктов крекинга степень непредельности падает. Более тяжелые фракции обычно возвращают на рециркуляцию или выводят в виде тяжелого газойля или крекинг-остатка. В зависимости от режима процесса и качества сырья эти продукты более или менее ароматизированы. Крекинг-остатки содержат довольно много смолисто-асфальтеновых веществ и некоторое количество твердых частиц — карбоидов.

Аппаратура процесса. Основные аппараты установки термического крекинга — это трубчатые печи, реакционные камеры, испарители и ректификационные колонны.

Трубчатые печи установок термического крекинга предназначены не только для нагревания и частичного или полного испарения сырья, но и для проведения в них химических реакций. Этим они отличаются от печей перегонных установок.

В трубчатой печи крекинг-установки существуют зона нагрева и зона реакции, однако точной границы между этими зонами нет, так как одновременно с разложением сырья происходит его дальнейшее нагревание. Участок труб, на котором завершают реакцию крекинга, называют реакционным змеевиком. Реакционный змеевик размещают в радиантной части печи, поскольку теплонапряженность труб здесь в 2–3 раза выше, чем в конвекционной части, и, следовательно, можно использовать значительно меньшую длину змеевика. Продукты крекинга, которые выходят из печи, из-за высокой температуры уносят много тепла. Это тепло используют для углубления реакций крекинга. Пары направляют в выносную реакционную камеру — полый цилиндрический аппарат диаметром 2–3 м и высотой 10–15 м.

Так как реакционную камеру не обогревают, а реакция крекинга идет с поглощением тепла, температура на выходе из камеры на 30–40 °С ниже, чем

на входе. Вследствие довольно большого объема камеры, продукт находится в ней достаточно долго (до 100 с), что способствует углублению крекинга.

Из реакционной камеры парожидкостная смесь продуктов крекинга поступает в испаритель высокого давления, который конструктивно представляет собой полый аппарат диаметром 2–3 м и высотой 15–18 м. Так как разделение фаз в этом аппарате происходит при высоком давлении, в остатке, уходящем с низа испарителя, содержатся в большом количестве растворенные газойлевые и бензиновые фракции. Для выделения легких фракций предназначен испаритель низкого давления, перед поступлением в который с помощью редуцирующего устройства давление понижают с 0,8–1,2 до 0,15–0,3 МПа.

Испаритель низкого давления снабжен ректификационными тарелками. Он служит не только для отгонки легких компонентов из крекинг-остатка, но и для подогрева сырья за счет охлаждения и конденсации паров отпаренных фракций.

3.2.2. ВИСБРЕКИНГ (ЛЕГКИЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ) ГУДРОНА

Назначение процесса — снижение вязкости нефтяных остатков с целью получения компонента котельного топлива. Вязкость может снизиться в десятки раз. Процесс востребован на НПЗ, если отсутствуют установки глубокой переработки гудрона — коксование или гидрокрекинг остатков.

Наиболее известны технологии компаний *Shell* (Европа), *Lummus* (США), *UOP* (США), ГУП "Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан" (Россия) и др.

Параметры режима процесса. Процесс проводят при давлении 1–5 МПа и температуре 430–500 °С.

Существуют две разновидности технологий висбрекинга:

1) печной висбрекинг (рис. 3.2) — в нагревательно-реакционной печи при температуре 480–500 °С и времени пребывания сырья в зоне реакции 1,5–2,0 мин;

2) висбрекинг с выносной реакционной камерой (сокинг-камерой), проводимый при температуре 430–450 °С и времени реакции 10–15 мин (рис. 3.3). В этом случае реакция протекает в сокинг-камере.

Принципиальные схемы процесса. В случае печного висбрекинга (см. рис. 3.2) процесс проводят следующим образом: гудрон насосом *1* подают в печь *2*, где его нагревают до 470 °С и крекируют. После быстрого охлаждения рециркулятом до 400 °С газопродуктовая смесь попадает в ректификационную колонну *3* для разделения на газ, бензин и остаток. В данном случае легкий газойль не выделяют, хотя это возможно. Бензин отделяют от газа в сепараторе *5*, а остаток с низа колонны *3* частично в качестве рециркулята подогревают в пароподогревателе *6* и возвращают в колонну *3*, а остальную часть выводят как компонент котельного топлива. Вязкость остатка существенно ниже, чем вязкость сырья. При висбрекинге гудрона с выносной камерой (см. рис. 3.3) остаточное сырье подают в печь *1*, из которой оно поступает в выносную камеру *2*, где его крекируют. Газопродуктовая смесь поступает во фракционирующую колонну *3*, работа-

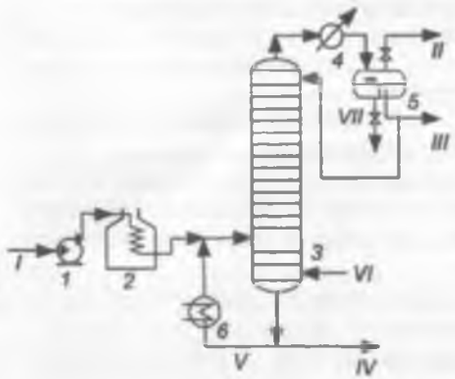


Рис. 3.2. Технологическая схема установки печного висбрекинга гудрона:

1 — насос; *2* — печь; *3* — ректификационная колонна; *4* — холодильник; *5* — сепаратор; *6* — пароподогреватель; *I* — сырье; *II* — газ; *III* — бензин; *IV* — остаток; *V* — рециркулят; *VI* — пар; *VII* — конденсат

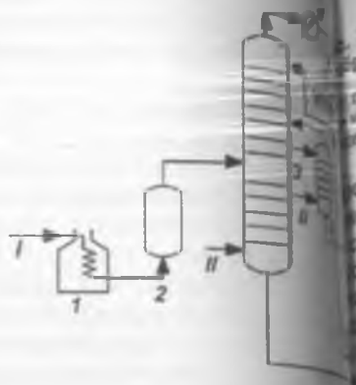


Рис. 3.3. Технологическая схема висбрекинга с выносной камерой:

1 — печь; *2* — выносная камера; *3* — ...кационная колонна; *4* — сепаратор; ...ная колонна; *6* — насос; *7* — ... сырье; *II* — пар; *III* — газ; *IV* — бензин; ...кий газойль; *VI* — остаток; *VII* — ...

ющую при атмосферном давлении. После сепарации в аппарате *4* ...ют газ и бензин, а в отпарной секции — легкий газойль. Легкий ... можно выделить и после печного висбрекинга. Остаток использу... честве компонента котельного топлива, а бензин и легкий газойль ...ются в гидрировании. Остаток можно подвергнуть вакуумной пер... с получением вакуумных газойлей и крекинг-остатка. Вакуумирован... зойли в дальнейшем можно использовать на установках каталити... крекинга и гидрокрекинга. Крекинг-остаток — сырье процесса коксо...

Преимущества второй технологии по сравнению с первой следу...

— повышенная продолжительность межремонтного пробега;
— более высокий коэффициент использования рабочего времени;
— выше селективность по выходу газойля;
— низкое потребление топлива и электроэнергии;
— низкие капитальные затраты;
— более высокая управляемость процесса при эксплуатации за ... возможности регулирования двух переменных: давления в выносной ...мере и температуры в печи.

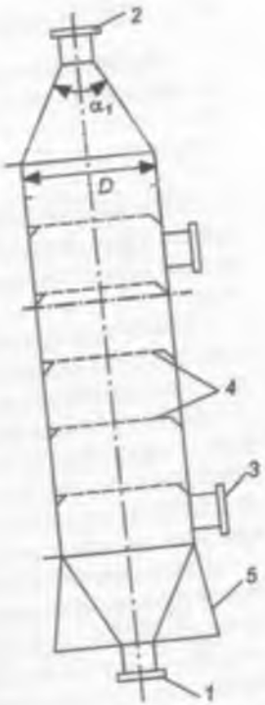
На рис. 3.4 приведена схема выносной реакционной камеры уст... ки висбрекинга. Нагретое сырье поступает снизу камеры через патр... входа. С верха отбирают продукты висбрекинга. В камере про... основной термический процесс.

Конверсия сырья в процессе невысокая (14–30 % на исходное сы... отбор светлых нефтепродуктов из крекируемого гудрона не преве... 5–20 %.

В настоящее время существует целый ряд объективных и субъе... ных предпосылок для модернизации и совершенствования процесса ...

Рис. 3.4. Схема выносной реакционной камеры установки ...брекинга:

1 — патрубок входа нагретого сырья; *2* — патрубок выхода продук... висбрекинга; *3* — люк для монтажа и очистки; *4* — секционирующ... решетки; *5* — мантия



...екинга. Так, с целью максимального извлечения ...стиллятных фракций из продуктов висбрекинга ...используют технологию однократного вакуумного ...спарения. Разработаны специальные вакуумные ...спарители (например, фирмы *Shell*), позволяю... ...ие увеличить (по сравнению с обычными вакуумными колоннами) продолжительность межремонтного пробега, выход дистиллята и уменьшить объем капитальных затрат. Получаемые газойли существенно расширяют сырьевую базу процессов гидро- и каталитического крекингов.

В отдельных случаях (при отсутствии, напри...мер, на предприятии установок гидрокрекинга или каталитического крекинга, а также при их полной загрузке) целесообразно организовать термическую конверсию извлеченного вакуумного дистиллята висбрекинга в дополнительной печи, т. е. крекинг рециркулята. Такое решение придает высокую степень гибкости процесса висбрекинга по сырью и позволяет повысить количество легких дистиллятов.

Ниже приведен примерный ***материальный баланс*** [% (мас.)] процесса висбрекинга гудрона с получением легкого газойля (I) и без получения легкого газойля (II):

	I	II
Взято		
Гудрон	100,0	100,0
Всего	100,0	100,0
Получено		
Углеводородный газ (сухой)	2,3	2,3
Жирный газ C_3–C_6	1,4	3,0
Бензин (C_7–185 °C)	4,7	6,7
Легкий газойль (185–371 °C)	10,7	—
Остаток	80,9	88,0
Всего	100,0	100,0

В процесс висбрекинга вводят различные добавки, которые снижают коксообразование в змеевиках печи, пенообразование и коррозию в холодильном оборудовании, что улучшает технологический режим установки.

Такие добавки производят компании *Cimeck* (Италия), *General Electric* (США), *Nalco* (США) и "Колтек" (Россия).

Применение процесса висбрекинга гудрона, как показывают данные работы промышленных установок, позволяет снизить кинематическую вязкость гудрона в 25–50 раз (например, с $1 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^4$ мм²/с при 50 °C), но это в условиях сохранения в остатке легкого и вакуумного газойлей.

3.2.3. ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ (ПЕКОВАНИЕ)

Производство нефтяных пеков — это процесс термокре[illegible] го дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при [illegible] нии, умеренной температуре (360–420 °С), длительном времени [illegible] Помимо целевого продукта — пека — идет образование газов, бе[illegible] вых и керосиногазойлевых фракций.

Пек представляет собой битуминозный материал черного или [illegible] цвета. При нормальных условиях пек — твердое вещество, а при [illegible] вании выше температуры размягчения переходит в вязкотекучее с[illegible] ние.

Наиболее крупномасштабными потребителями пеков (как и [illegible] ных коксов) являются производства анодов и графитированных [illegible] дов для металлургии.

Пеки должны обладать двумя основными технологическими ф[illegible] ями — связующей и спекающей способностью. При этом его спек[illegible] способность в большей степени оценивают значением коксуемости [illegible] держанием коксового остатка, а связующую способность — пре[illegible] ственно уровнем температуры размягчения, плотности и вязкости.

Для получения электродных связующих и пропитывающих пеков [illegible] более благоприятным сырьем производства пеков считают высоко[illegible] тичные смолы пиролиза и малосернистые дистиллятные крекинг[illegible] ки (ДКО). Для получения брикетных связующих материалов, в том [illegible] нефтяных спекающих добавок (НСД), можно использовать в ка[illegible] сырья недефицитные нефтяные остатки: асфальт деасфальтизации [illegible] ток висбрекинга гудрона и др. Процесс проводят при температуре [illegible] 420 °С, давлении 0,1–0,5 МПа и продолжительности 0,5–10 ч. Пр[illegible] пиальная схема производства нефтяного пека приведена на рис. 3.5.

Исходное сырье подвергают очистке от механических при[illegible] и компонентов, не растворимых в хлороформе, и подают в рек[illegible] кационную колонну *1* для удаления дистиллятных продуктов. Ку[illegible] остаток с низа колонны *1* после подогрева в печи *2* поступает в реак[illegible] Процесс ведут при непрерывном перемешивании с помощью [illegible] ного или природного газов, а также механических мешалок. При[illegible] ние кислорода или воздуха здесь, в отличие от производства ка[illegible] угольного пека, исключено, так как он интенсифицирует процес[illegible] разования карбоидов.

Нефтяной пек получают в реакторах автоклавного типа перио[illegible] ского действия. После реактора *3* снизу отбирают остаток, кот[illegible] подают в вакуумную колонну *4* с целью отбора легкого и тяж[illegible] газойля.

Кроме крекинг-остатка подходящим сырьем для получения нефт[illegible] го пека служит смола, получаемая при пиролизе газа, бензина и газ[illegible] вых фракций нефти. Пиролизная смола состоит в основном из пол[illegible] лических ароматических соединений, не содержащих боковых метил[illegible] групп. Содержание ненасыщенных двойных С=С связей очень в[illegible] (достигает 70 %). Можно предположить, что нафтеновые кольца [illegible]

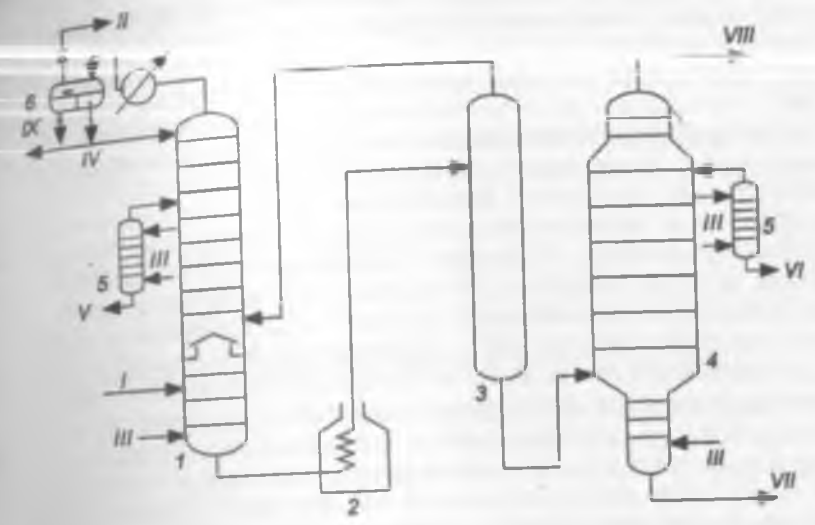


Рис. 3.5. Принципиальная схема производства нефтяного пека:

1 — ректификационная колонна; *2* — печь; *3* — реактор; *4* — вакуумная колонна; *5* — отпарная колонна; *6* — емкость; *I* — сырье; *II* — газ; *III* — водяной пар; *IV* — бензиновая фракция; *V* — легкий газойль; *VI* — тяжелый газойль; *VII* — пек; *VIII* — пары легкого газойля с водяным паром; *IX* — вода

двойные связи типа циклогексеновых и циклопентадиеновых. Такая особенность пиролизной смолы обусловливает ее превосходные качества как сырья для получения нефтяного пека. Наличие двойных связей предопределяет механизм процесса, который представляет собой реакции полимеризации, а не поликонденсации. Реакция идет с минимальным выделением газообразных продуктов. Реакции поликонденсации проявляют себя только на конечной стадии процесса, когда в реакционной системе накапливаются частицы дисперсной фазы — карбоиды. Поэтому процесс получения пека можно осуществлять при относительно низких температурах и предотвращать образование карбоидов путем введения дезактивирующих добавок.

Ниже приведен примерный ***материальный баланс*** [% (мас.)] производства пеков из гудрона:

Взято	
Гудрон	100,0
Итого	100,0
Получено	
Углеводородный газ	8,5
Бензин	15,0
Суммарный газойль	40,0
Пек	36,5
Итого	100,0

Качество продуктов примерно соответствует качеству продуктов термического крекинга под давлением.

Пеки можно получать также и термическим крекингом с пер водяным паром. Такая технология была разработана в Японии ко ей *Kureha* и получила название "*Eureka*". В настоящее время в по этой технологии работает промышленная установка термок гудрона с перегретым водяным паром мощностью 1 млн т/год.

Это полупериодический процесс, схема которого приведена на Сырье (гудрон) подогревают (на схеме не показано) и направляют тификационную колонну *3* для удаления легких дистиллятов. О с низа колонны *3* подогревают в печи *1* до температуры 500 °С и пос но заполняют реакторы *2*. Процесс происходит в реакторном блок стоящем из двух реакторов. В то время как один заполняют сы через другой (уже заполненный сырьем) с помощью крана-перекл теля пропускают перегретый в пароперегревателе *4* до 600 °С во пар, в результате чего происходит термокрекинг сырья и отпарка зующихся продуктов. Затем реакторы меняют по назначению. Га разные и жидкие продукты вместе с водяным паром выводят с реакторов *2* и направляют на фракционирование в ректификацио колонну *3*. С низа реакторов выводят пек, который выдерживают в ст лизаторе, а затем охлаждают на ленточном транспортере-рыхлителе

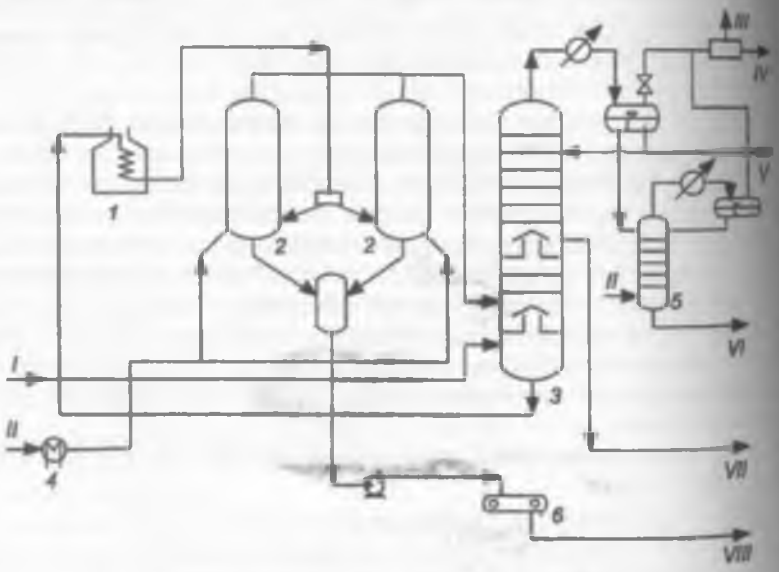


Рис. 3.6. Принципиальная схема термокрекинга гудрона с перегретым водяным паром по технологии *Eureka*:

1 — сырьевая печь; *2* — реакторы; *3* — ректификационная колонна; *4* — пароперегреватель; *5* — колонна отпарки стоков; *6* — транспортер-рыхлитель; *I* — сырье (гудрон); *II* — пар; *III* — сероводород; *IV* — газ; *V* — бензин; *VI* — сточные воды на очистку; *VII* — термогазойль; *VIII* — пек

Примерный *материальный баланс* [% (мас.)] процесса представлен

Взято	
Гудрон	100,0
Итого	100,0
Получено	
C_2–C_4	4,3
H_2S	0,5
Бензиновая фракция C_5–240 °С	14,2
Термогазойль 240–540 °С	50,5
Пек	30,5
Итого	100,0

3.2.4. ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (САЖИ)

Назначение процесса — получение тонкодисперсного углерода (сажи) при высокотемпературном (1200–2000 °С) термокрекинге тяжелого ароматизированного дистиллятного сырья при низком давлении и малой продолжительности реакции.

Структура потребления технического углерода (ТУ) различных типов ведущими компаниями по производству резины показывает, что более 60 % составляет углерод активных марок, характеризующихся комплексом свойств, для обеспечения которых необходимо использовать специальное высококачественное сырье. Согласно современным требованиям, такое сырье должно содержать полициклические арены с короткими боковыми цепями, иметь ограниченную концентрацию нафтенопарафиновых компонентов, соединений серы, асфальтенов и механических примесей. Таким образом, важнейшая характеристика сырья для производства технического углерода — степень его ароматизованности.

Один из важнейших показателей степени ароматизованности, т. е. качества сырья — индекс корреляции (ИК), который должен быть в пределах 120–130 для обеспечения необходимого уровня свойств требуемой марки ТУ.

По степени ароматизованности сырье может быть классифицировано следующим образом:

1) высокоиндексное (ИК > 120) — термомасло и тяжелые пиролизные смолы, объем производства которых составляет немногим более 30 %;

2) среднеиндексное (ИК = 110–120) — экстракты газойлей каталитического крекинга и дистилляты термополимеризации пиролизных смол;

3) низкоиндексное (ИК = 90–110), которое составляет более 60 % всего нефтяного сырья.

Сказанное выше обусловливает очевидную необходимость создания обоснованных рецептур композиционного сырья с учетом данных экономического и экологического анализа. Себестоимость сложного современного композиционного сырья, получаемого на стадии подготовки, непрерывно растет и составляет в настоящее время до 50 % себестоимости продукта (ТУ). Таким образом, важнейшим этапом производства технического углерода является стадия подготовки сырья. Она включает процессы смешения компонентов, обезвоживания и фильтрации. Смешение сырьевых

компонентов рекомендуют проводить в потоке с использованием н
низаторов. На большинстве заводов сырье обезвоживают в специ
аппаратах — влагоиспарителях. Механические примеси — главный
ник засорения сажи неорганическими включениями и частицами
Помимо загрязнения сажи, эти частицы способствуют эрозии форс
нарушая нормальный ход процесса. Механические примеси в высо
пературном потоке продуктов горения в реакторе покрываются слое
са в результате разложения сырья на раскаленной поверхности. Сы
щают от механических примесей в цилиндрических фильтрах и в
циклонах.

Степень распыления сырья зависит, помимо параметров форсу
его вязкости. Для понижения вязкости сырье нагревают до темпер
при которой достигают эффективного распыления. При выборе п
вателя сырья оценивают его тепловые, гидравлические и эксплуата
ные характеристики, а также сравнивают капитальные и эксплуата
ные затраты.

Для производства малоактивных марок ТУ сырье нагревают не
тельно в теплообменных аппаратах с паровым подогревом. При п
нии высокоактивных (высокодисперсных) саж сырье нагревают до
и далее оно поступает в реакторное отделение.

Форсунки должны обеспечивать определенную тонкость распы
и обладать следующими эксплуатационными характеристиками: з
кать регулирование расхода сырья в широком диапазоне без ухуд
качества распыления, быть достаточно экономичными, простыми п
струкции и надежными в эксплуатации.

Для равномерной работы форсунки большое значение имеет то
центровки ее с осью реактора. При "косой" подаче сырья происходи
сование реакционного канала и образование "бородки" вокруг форс
т. е. нарушается режим работы реактора в целом. На ряде производ
ществляют радикальную подачу сырья перпендикулярно или под
к потоку горячих газов. Качество распыления сырья обычно оце
по диаметру капель, углу конуса распыления и равномерности рас
ления капель в факеле распыленного сырья.

Технологическая схема. Основной аппарат установки — цикло
реактор, в котором осуществляют следующие три процесса:

1) сгорание топлива (или части сырья) и создание требуемой тем
туры;

2) разложение сырья с образованием ТУ;

3) охлаждение сажегазовой смеси с предотвращением побочны
цессов.

На рис. 3.7 приведена принципиальная схема установки произ
печной сажи. Осушенное и подогретое в теплообменнике *10* до 100–1
сырье проходит через змеевик беспламенного подогревателя *1*, г
нагревают до 270–320 °С, и затем через фильтры тонкой очистки сы
для удаления кокса, образующегося при нагревании сырья в печи. П
гретое и очищенное сырье направляют к сырьевым форсункам п
ного реактора *3*.

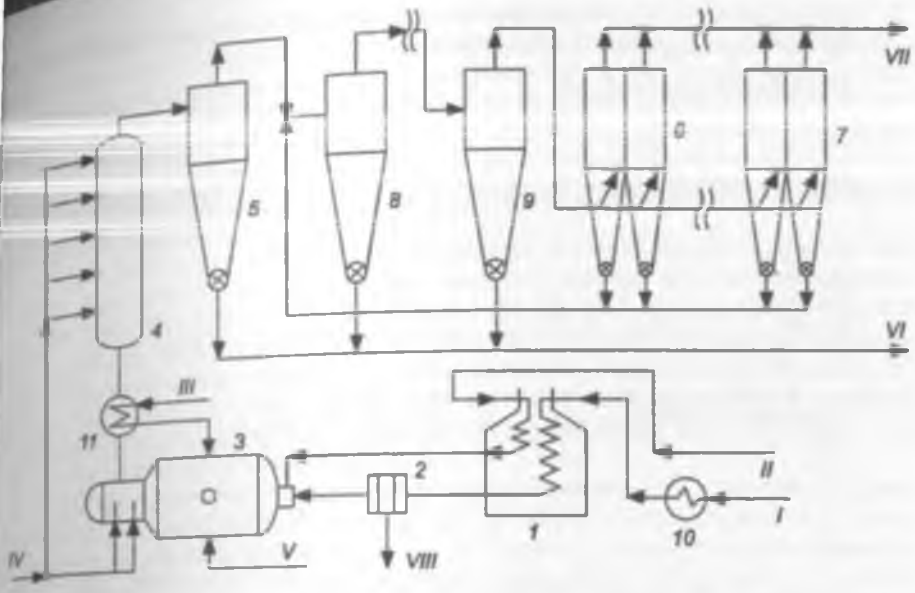


Рис. 3.7. Принципиальная схема установки производства печной сажи:

1 — печь беспламенного горения; *2* — фильтр тонкой очистки; *3* — циклонный реактор; *4* — холодильник-ороситель; *5, 8, 9* — циклоны; *6, 7* — рукавные фильтры для улавливания сажи; *10* — теплообменник; *11* — воздухоподогреватель; *I* — сырье; *II* — воздух высокого давления; *III* — воздух низкого давления; *IV* — вода; *V* — топливо; *VI* — технический углерод; *VII* — отходящие газы; *VIII* — кокс

На технологическом потоке установлено восемь реакторов мощностью 500 кг/ч по сырью, из которых пять–семь работают, остальные находятся в ремонте или резерве. Иногда устанавливают три реактора повышенной производительности (до 1500 кг/ч сырья): два находятся в работе, один — в резерве. В реактор подают сырье под давлением 0,8 МПа и 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 подают топливо и воздух низкого давления, нагретый до 900 °С в воздухоподогревателе *11*. Процесс в реакторе протекает при температуре 1250–1550 °С в зависимости от марки ТУ и длится сотые доли секунды. Для прекращения реакции в определенную точку реактора впрыскивают химически очищенную воду. Охлажденная до 650–700 °С газоуглеродная смесь поступает из реактора в воздухоподогреватель, затем в холодильник-ороситель *4*. Сначала охлажденную водой до 280 °С смесь направляют в систему улавливания ТУ, состоящую из циклонов *5, 8* или *9* восьмисекционного рукавного фильтра *6* или *7*. ТУ, уловленный в циклонах, идет на гранулирование. Газы из фильтров подают на установку дожига. Выход ТУ, в зависимости от качества используемого сырья и марки ТУ, изменяют в пределах 42–65 % (мас.) на сырье.

Ниже приведены ***параметры технологического режима*** ус... по производству технического углерода:

Температура в реакторе, °С ..... 129...
Давление в реакторе, МПа ..... 0,...
Время реакции, с ..... 0,02...

Примерный ***материальный баланс*** установки [% (мас.)] по про... ству ТУ из газойлей каталитического крекинга представлен дал...

Взято
Сырье .....
Топливо .....
Воздух .....
Влага воздуха .....
Всего .....
Получено
Технический углерод .....
CH_4 .....
CO_2 .....
CO .....
H_2 .....
N_2 .....
Всего .....

Выход ТУ на сырье составляет ~60 % (мас.).

3.2.5. КОКСОВАНИЕ

Коксованием называют процесс термического крекинга нефт... остатков, цель которого — либо получение светлых нефтепроду... либо — производство нефтяного кокса, либо — одновременное реш... этих задач.

Образование кокса при термическом крекинге ограничивает ... ности дальнейшего углубления процесса. Однако, если не опасаться ... разования кокса, не считать его вредным побочным продуктом, то ... светлых дистиллятов можно заметно повысить.

Процесс осуществляют при давлении, близком к атмосферному (... 0,5 МПа), и температуре 480–560 °С. В мировой нефтеперерабо... ство кокса, как правило, не имеет решающего значения, так как прои... дят около 80 % (мас.) низкокачественного топливного кокса, который ... дают по ценам ниже, чем котельное топливо. Только примерно 20 % Н... производят электродный кокс, но и этот кокс стоит дешевле котель... топлива. Экономические показатели процесса улучшает образование бо... шого количества светлых нефтепродуктов, требующих, тем не менее, ... нейшей гидроочистки и гидрирования.

3.2.5.1. СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ КОКСОВАНИЯ

В качестве сырья используют тяжелые нефтяные остатки: гудро... мазуты, смолы пиролиза, крекинг-остатки, а также каменноугольные ... сланцевые смолы, тяжелые нефти из битуминозных пород и др.

Все эти продукты представляют собой сложное сырье. Это высоко... кие, структурированные дисперсные системы. Переработка таких ве...

...ья, проблемы их смешения и создания стабильных композиций, ус... тойчивых к расслоению на фазы, подчинены закономерностям теории нефтяных дисперсных систем, созданной проф. З. И. Сюняевым. По сво... им ресурсам основу сырья коксования составляет гудрон, к которому до... бавляют кубовые остатки деструктивного происхождения или побочные продукты масляного производства. Иначе говоря, физический процесс компаундирования используют как стадию подготовки сырья в составе производственно-технологического комплекса.

Качество сырья коксования оценивают по следующим показателям: плотность, коксуемость по Конрадсону, содержание сернистых и метал... лосодержащих соединений, а также групповой химический состав. Чем выше в сырье количество смолисто-асфальтеновых веществ, тем боль... ше его плотность, коксуемость и, следовательно, выход кокса. Максималь... ный выход кокса — из асфальта процесса деасфальтизации гудронов, однако при этом получают рыхлый кокс с высоким содержанием золы и серосодержащих компонентов.

По содержанию серосодержащих компонентов сырье условно подраз... деляют на малосернистое и сернистое. Из малосернистого сырья получа... ют кокс с содержанием серы до 1,0–1,5 % (мас.) и его используют как анод... ный. Для наиболее распространенных видов сырья (гудрон, крекинг... остатки) соотношение между содержанием сернистых веществ в коксе и сырье равно 1,2–1,9, но известно, что при коксовании некоторых фрак... ций вторичного происхождения получают кокс с содержанием сернистых соединений меньше, чем в сырье (например, дистиллятный крекинг... остаток).

Зольность кокса зависит от содержания в сырье металлорганических соединений, входящих в состав смолисто-асфальтеновых веществ.

Ниже приведены характеристики некоторых видов сырья коксования [ρ — плотность, кг/м³; $ВУ_5$ — условная вязкость при 80 °С; *К* — коксуемость, % (мас.); *С* — содержание серы, % (мас.); Ф.с. — фракционный состав по Богданову, % (мас.), выкипает до данной температуры]:

Сырье	ρ	$ВУ_5$	*К*	С	Ф.с. 350 °С	Ф.с. 500 °С
Гудрон туймазинской нефти	993	29	15,7	2,4	9	47
Экстракт селективной очистки масел	960	5,0	4,2	0,9	5	63
Тяжелый газойль каталитического крекинга	910	—	2,8	2,0	18,5	—
Смола пиролиза	1125	2,9	18,1	0,5	51	90
Крекинг-остаток	1020	30	22,0	3,3	12	50

Добавление к гудрону тяжелого газойля каталитического крекинга и тяжелой пиролизной смолы в оптимальном количестве обеспечивает более стабильную работу печи за счет снижения ее закоксовывания, что также хорошо объяснимо с позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем.

На выход и качество продуктов коксования можно влиять введением различных добавок, наложением энергетических полей, а также применяя различные технологии компаундирования нефтяных остатков.

Качество сырья определяет не только выход, но и структуру кок которой зависит его дальнейшее использование. Рассмотрим поэтом робнее условия получения топливного кокса (изотропной стру анодного кокса (анизотропной структуры) и игольчатого кокса.

Структуру кокса оценивают обычно в баллах, причем изотропно минимальным количеством (1–3), а анизотропность — 7–9. Кокс тропной структуры (КИПС) плохо графитируется, практически не водит ток, что связано с присутствием в нем молекул фуллеренов (п лые замкнутые многогранники, составленные из четного ряда трех динатных атомов углерода). Например, молекула C_{60} (рис. 3.8) имеет ф усеченного икосаэдра. Предполагается, что подобные структуры ваны из сырья, содержащего карбоиды, которые по своему строен ны с обычной термической сажей. Это и является, очевидно, пр формирования изотропной структуры кокса.

Рис. 3.8. Модель строения фуллерена C_{60}

Для получения кокса анизотропной стру ры исходные арены, из которых в процессе мополиконденсации и формируются графо добные слои, характерные для кокса игольч структуры, должны иметь регулярное строен

Такой кокс можно получить только из сп ально подготовленного сырья — богатого кон сированными (би- и трициклическими) арен с короткими боковыми радикалами, а также и держащего твердых карбоидных частиц, с н содержанием серы и тяжелых металлов (рис Длинные алкильные цепи алкиларенов п препятствуют образованию упорядоченн шетки кокса. Однако конденсированные арены с короткими бок цепями в процессе карбонизации формируют жидкокристалл фазу — мезофазу, образование и рост которой в дисперсионной сре ляется предпосылкой будущей упорядоченной (в идеале — игольч структуры кокса. Поэтому наиболее подходящие виды сырья — это, н мер, крекинг-остатки от термических процессов дистиллятного сырья, кантированные (отделенные от катализаторной пыли) тяжелые газойл талитического крекинга, тяжелые смолы пиролиза и др. Благоприятна лекулярная структура сырья способствует формированию совершенн сагональной углеродной сетки, близкой к структуре графита (рис. 3.10

Таким образом, для получения высокого выхода кокса нужного ка ства (для соответствующей области потребления), имеющего хор механические, тепловые и другие физические свойства, необхо обеспечить не только высокое соотношение C : H в сырье коксо но и определенную молекулярную структуру аренов в сырье.

В процессе коксования образуются различные по составу и сы продукты. Газы по составу аналогичны газам термического крекин вышение температуры процесса приводит к увеличению содержания непредельных углеводородов до 22–25 % (мас.).

Бензин содержит много алкенов и сернистых компонентов, требу бокого гидрирования и последующего риформирования гидроген

Рис. 3.9. Стадии (*1–3*) формирования молекулярной структуры сырья коксования

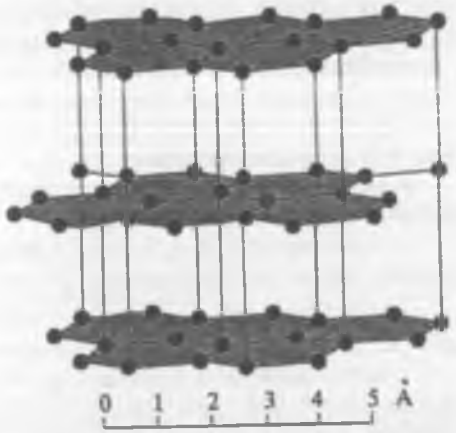


Рис. 3.10. Модель графита (• — атом углерода)

Легкий газойль используют в производстве печного и газотурбинного топлив, а также (после гидрирования) в качестве компонента дизельного топлива.

Тяжелый газойль находит применение в производстве котельного топлива или в качестве сырья для производства технического углерода.

Малосернистые коксы получают из остатков малосернистых нефтей или подвергнутых гидрооблагораживанию. Как правило, содержание серы в коксе всегда больше ее содержания в сырье коксования.

Одно из возможных направлений применения сернистой нефтекоксовой мелочи — использование ее в качестве добавки в шихту коксования углей при получении металлургического кокса. Для этого необходимо создать более мягкие условия коксования.

Особую ценность в электрометаллургии имеют высококачественные графитированные электроды, выдерживающие высокую токовую нагрузку (до 35 А/см^2) и изготовляемые из специального малосернистого и малозольного кокса.

Только игольчатый кокс может обеспечить такие необходимые свойства специальных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и высокая электропроводность. Игольчатый кокс по своим свойствам существенно отличается от рядового электродного ярко выраженной анизотропией волокон, низким содержанием гетеропримесей, высокой удельной плотностью и хорошей графитируемостью.

Наиболее часто в качестве сырья для производства игольчатого кокса используют малосернистые ароматизированные дистилляты термического крекинга, газойли каталитического крекинга, экстракты масляного производства, тяжелые смолы пиролиза углеводородов, а также каменноугольные смолы. Аппаратурное оформление установки коксования для получения игольчатого кокса такое же, как на обычных УЗК (установках замедленного коксования). Температурный режим коксования при производстве игольчатого кокса примерно такой же, как при получении рядового кокса, только несколько выше коэффициент рециркуляции и давле-

ние в реакторах. Прокалку игольчатого кокса, по сравнению с [illegible] проводят при более высоких температурах (1400–1500 °С).

Нефтяной кокс используют для получения анодной смеси в [illegible]ниевой промышленности, графитированных электродов, в ста[illegible]ном производстве, в производстве сероуглерода, карбидов кальц[illegible]ния и в качестве топлива.

Для определения выхода продуктов коксования χ использую[illegible]рические уравнения, например:

— для кокса: $\chi_к = 1{,}5–1{,}6K$ [где $\chi_к$ — выход кокса, % (мас.), K — [illegible]емость сырья по Конрадсону, % (мас.)];

— для бензина: $\chi_б = \sqrt{(\rho_с - 0{,}940)/0{,}00019}$ [где $\chi_б$ — выход бенз[illegible] 205 °С, % (мас.); $\rho_с$ — относительная плотность сырья];

— для газойлевой фракции: $\chi_г = (248/\rho_с - \chi_б)/(212/\rho_{к\text{-}г} - 169)$ [где [illegible] выход газойлевой фракции (до 510 °С), % (об.); $\rho_с$ и $\rho_{к\text{-}г}$ — плотность со[illegible]ственно сырья и керосиногазойлевой фракции; $\chi_б$ — выход бензина, %].

Выход газа определяют по разности между 100 % и выходами ос[illegible]ных продуктов [в % (мас.)]. Плотность сырья известна, а плотность б[illegible]зина и газа можно взять из опытных данных. Однако подобный [illegible] будет приближенным.

3.2.5.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КОКСОВАНИЯ

В основе классификации лежат различные способы подачи [illegible] в реакционную зону и выгрузки продуктов, исходя из которых ко[illegible]ние осуществляют на установках трех типов: периодического (пер[illegible]ческие подача сырья и выгрузка продуктов) в кубах, замедле[illegible] (непрерывная подача сырья и периодическая выгрузка продукта) и не[illegible]рывного (непрерывные подача сырья и выгрузка продуктов) в псевдо[illegible]женном слое кокса-носителя.

3.2.5.2.1. ПЕРИОДИЧЕСКОЕ КОКСОВАНИЕ

Периодическое коксование — наиболее старая технология проце[illegible] коксования. Основной аппарат установки — коксовый куб, горизонта[illegible]ный цилиндрический аппарат, обогреваемый открытым огнем. Такие [illegible]тановки работают только на НПЗ в Китае (12 установок) и на сланцер[illegible]рабатывающем заводе в Эстонии. По техническому уровню эти уста[illegible]ки устарели. Они неэкономичны, пожароопасны, характеризуются [illegible]шой долей ручного труда, трудностью выгрузки кокса, плохими эко[illegible]ческими показателями. Однако "специальный" кокс, который полу[illegible] из крекинг-остатков и смол пиролиза, т. е. после проведения физико-х[illegible]мических процессов на стадии подготовки сырья, может быть полу[illegible] только периодическим коксованием. Этим способом получают элек[illegible]дный кокс с низким содержанием летучих. Периодическое коксо[illegible] обеспечивает наибольший выход кокса [до 50 % (мас.) на сырье] и [illegible]сокий выход дистиллятных продуктов.

При температуре 150–200 °С начинают выгрузку кокса. Кокс изв[illegible]ют из куба электролебедкой при помощи стальных тросов.

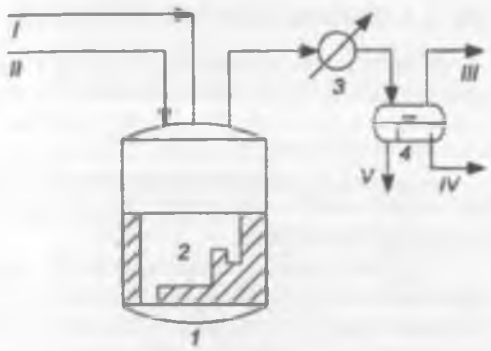


Рис. 3.11. Принципиальная схема установки периодического коксования в кубе: 1 — коксовый куб; 2 — топка; 3 — конденсатор-холодильник; 4 — газосепаратор; I — сырье; II — пар; III — газ; IV — коксовый дистиллят; V — вода

Принципиальная схема установки периодического коксования в кубе приведена на рис. 3.11. Обычно в одном блоке устанавливают не более 12 коксовых кубов. Выход кокса в таком кубе максимальный по сравнению с другими способами коксования. Процесс протекает медленно. При этом достигают высокой кратности циркуляции, т. е. возврата тяжелых смолистых фракций на повторное коксование, что увеличивает выход кокса.

Сначала пропаривают куб *1* для удаления из него воздуха во избежание образования взрывчатой смеси с парами сырья. Затем в куб загружают нагретое сырье, подогревают снизу через топку, регулируя скорость повышения температуры в кубе интенсивностью обогрева. Обычно температуру в кубе повышают на 10–30 °С в час. При 300 °С выделяются дистиллятные погоны, количество которых возрастает по мере разогрева куба до 400 °С. Выше 400 °С температуру в кубе повышают медленнее, при этом снижается и дистиллятообразование. При 450–500 °С выделяют последние тяжелые дистилляты и начинают понижение температуры. В кубе давление 0,2–0,4 МПа, тепловой эффект 50 ккал/кг.

Дальнейший подогрев куба необходим для завершения процесса коксования, просушки и прокалки кокса. При прокалке температуру днища куба доводят до 750 °С и поддерживают эту температуру в течение 2–3 ч. После окончания прокалки в течение 2 ч снижают температуру, гасят форсунку и приступают к охлаждению куба паром и затем воздухом.

Примерный ***выход продуктов*** [% (мас.)] по технологии периодического коксования при использовании в качестве сырья крекинг-остатка приведен ниже:

Углеводородный газ	8,0
Бензин (н.к.–205 °С)	6,5
Легкий газойль (205–350 °С)	18,5
Тяжелый газойль (> 350 °С)	16,5
Кокс	50,5

В последнее время промышленные установки периодического коксования в связи с ручной выгрузкой кокса и низкой производительностью практически не применяют, несмотря на высокое качество получаемых на них коксов.

3.2.5.2.2. ЗАМЕДЛЕННОЕ КОКСОВАНИЕ

В настоящее время это наиболее распространенный процесс ко... ния на НПЗ. При замедленном коксовании (*delayed coking*) из г... малосернистых нефтей получают до 25 % (мас.) электродного к... а из дистиллятного крекинг-остатка — около 40 % (мас.) игольчатого ...

Установки замедленного коксования включают в себя следующ... ки: нагревательный, реакционный, фракционирующий и для выг... и сортировки кокса.

Отличительная черта процесса: сырье нагревают в печи до 500 °С... правляют в необогреваемую камеру, где оно пребывает достаточно ... тельное время и за счет аккумулированной им теплоты происходит ... коксование. С верха камеры удаляют потоки легких дистиллятов. П... заполнения камеры коксом на 70–90 % поток сырья переключают н... гую камеру, а из отключенной камеры отгружают кокс.

Современные УЗК в зависимости от производительности могут ... одно-, двух- или трехблочными (по две камеры в блоке) с различной ... изводительностью печей.

На современных модернизированных УЗК используют печи объемно-... стильного и вертикально-факельного пламени и коксовые камеры (бар... большого диаметра (5,5–7,0 м; высота — 27–30 м). В них предусмотрен... кая степень механизации трудоемких работ и автоматизации процесса.

Поскольку сырье коксования представляет собой тяжелый ост... богатый смолами и асфальтенами (т. е. коксогенными компонент... существует большая опасность его закоксовывания при такой вы... температуре в змеевиках самой печи. Поэтому для обеспечения нор... ной работы реакционной печи процесс коксования должен быть "... жан" до тех пор, пока сырье, нагревшись до требуемой темпера... не поступит в коксовые камеры. Этого достигают благодаря обеспеч... небольшой длительности нагрева сырья в печи (за счет высокой уде... теплонапряженности радиантных труб), высокой скорости движе... трубам печи, специальной ее конструкции, подачи турбулизатора ... Опасность закоксовывания реакционной аппаратуры, кроме того, ... сит и от качества исходного сырья, прежде всего от его агрегативн... тойчивости. Так, тяжелое сырье, богатое асфальтенами, но с низким ... держанием полициклических ароматических соединений, отличает ... кая агрегативная и, как следствие, кинетическая устойчивость, и оно ... вержено расслоению в змеевиках печи, что вызывает коксоотлож... и прогар труб. Для повышения устойчивости сырья на установках за... ленного коксования (УЗК) к сырью добавляют ароматические ко... раты, такие как экстракты масляного производства, тяжелые газойли ... талитического крекинга, тяжелая смола пиролиза и др.

На рис. 3.12 приведена **принципиальная схема установки** замедл... коксования. Сырье — гудрон или крекинг-остаток (или их смесь) ... гревают в теплообменнике *20* и конвекционных змеевиках печи *3* ... правляют на каскадную тарелку колонны *4*. Часть сырья подают по... кадную тарелку для регулирования коэффициента рециркуляции ... каскадную тарелку этой колонны направляют горячие газы и пары ... дуктов коксования из коксовых камер *1* и *11*. В результате контакта ...

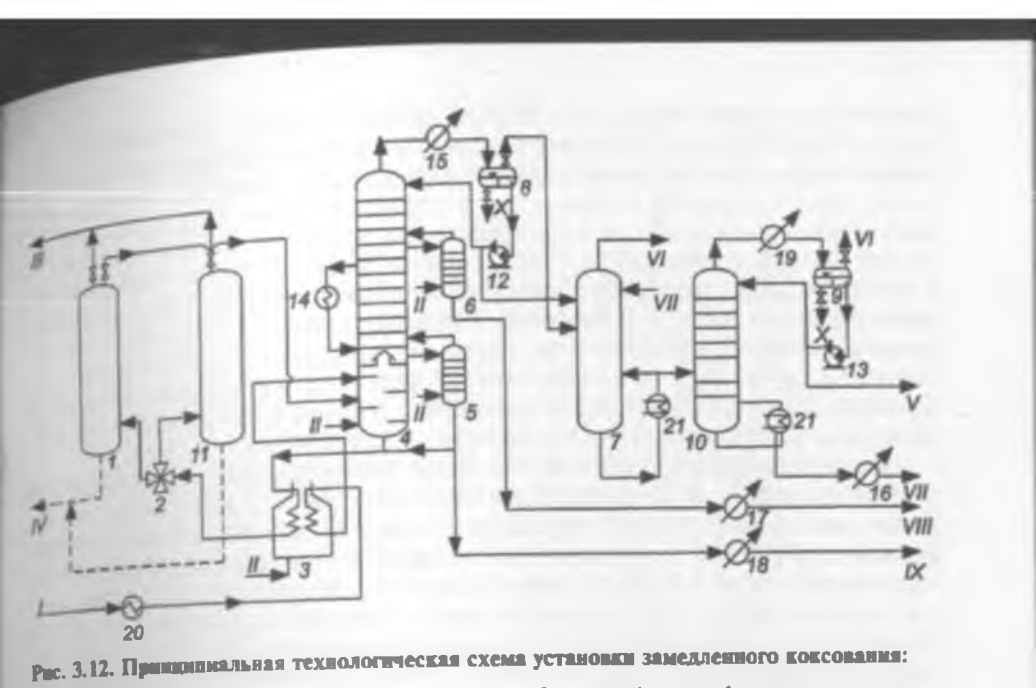


Рис. 3.12. Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования:

1, 11 — реакционные камеры; *2* — четырехходовой кран; *3* — печь; *4* — ректификационная колонна; *5, 6* — отпарные колонны; *7* — фракционирующий абсорбер; *8, 9* — емкости; *10* — колонна стабилизации бензина; *12, 13* — насосы; *15–19* — холодильники; *14, 20* — теплообменники; *21* — пароподогреватель; *I* — сырье; *II* — водяной пар; *III* — пары отпарки камер; *IV* — кокс; *V* — головка стабилизации; *VI* — газ; *VII* — стабильный бензин; *VIII* — легкий газойль; *IX* — тяжелый газойль; *X* — конденсат

с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования сырье нагревают (до температуры 390–405 °С), при этом низкокипящие его фракции испаряют, а тяжелые фракции паров конденсируют и смешивают с сырьем с образованием так называемого вторичного сырья.

Вторичное сырье с низа колонны *4* забирают печным насосом и направляют в реакционные змеевики печи *3* (печей две, работают параллельно, на схеме показана одна), расположенные в радиантной части. В печи *3* вторичное сырье нагревают до 490–510 °С и закачивают через четырехходовый кран двумя параллельными потоками в камеру *1*, камера *11* в это время находится под разгрузкой кокса. Во избежание закоксовывания в трубы печи подают водяной пар, который увеличивает скорость прохождения потока через реакционный змеевик. Входя в низ камеры *1*, горячее сырье постепенно заполняет ее. Так как объем камеры большой, время пребывания сырья в ней значительно, происходит крекинг сырья. Пары продуктов коксования непрерывно уходят из камеры *1* в колонну *4*, а утяжеленный остаток, который постепенно превращают в кокс, накапливается в камере. Фракционирующая часть УЗК включает основную ректификационную колонну *4*, отпарные колонны *5* и *6*, фракционирующий абсорбер *7* для деэтанизации газов коксования и колонну стабилизации бензина *10*.

Колонна *4* разделена полуглухой тарелкой на две части: нижнюю, которая служит конденсатором смешения, а не отгонной секцией колонны, и верхнюю, выполняющую функцию концентрационной секции ректификационной колонны. В верхней части *4* осуществляют разделение

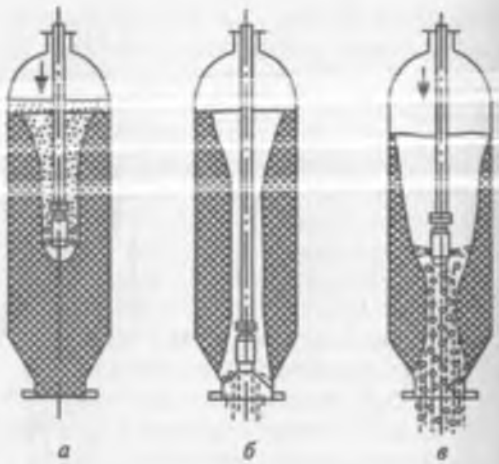


Рис. 3.15. Последовательность операций при выгрузке кокса из коксовых камер:

а — высверливание скважины; *б* — образование скважины; *в* — вырезка кокса

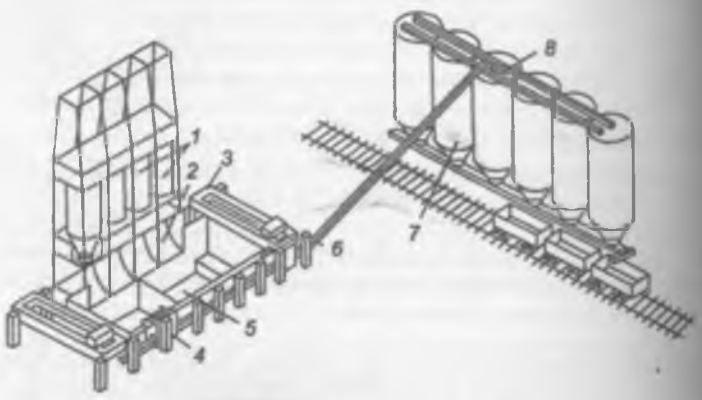


Рис. 3.16. Система обработки и транспортировки кокса:

1 — камеры коксования; *2* — рампа; *3* — грейферный мостовой кран; *4* — узел дробления; *5* — яма-накопитель; *6* — ленточный конвейер; *7* — склад кокса; *8* — грохот (устройство для механической сортировки кокса по крупности частиц)

Коксовую камеру, из которой выгружен кокс, опрессовывают и [illegible] гревают сначала острым водяным паром, затем горячими парами продуктов коксования из работающей камеры до температуры 360–370 °С и [illegible]ле этого переключают в рабочий цикл.

На характер изменения температурного режима по высоте и сечению камеры оказывают влияние эндотермичность суммарного процесса [illegible]молиза, а также величина потерь теплоты в окружающую среду. Эн[illegible]

стоительства обусловливают 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 (т. е. кокс недококсован). Установлено, что наиболее прочный кокс с низким содержанием летучих находится на середине высоты камеры.

В крупнотоннажных УЗК (типа 21-10/1500) для создания условий, гарантирующих получение электродного кокса стабильного качества, предусмотрен подвод дополнительной теплоты в коксовые камеры в виде паров тяжелого газойля коксования. Для этой цели часть тяжелого газойля, отбираемого из ректификационной колонны *4*, после нагрева в специальных змеевиках печи до температуры 520 °С подают в камеры вместе со вторичным сырьем. Подача перегретого тяжелого газойля в камеры продолжается и после прекращения подачи сырья в течение 6 ч.

Кроме того, необходимо стремиться к повышению качества кокса, который имеет большой спрос в алюминиевой промышленности (в США более 50 % кокса реализуют как топливный).

Ниже приведен примерный ***технологический режим*** работы типичной УЗК:

Температура, °С:	
входа сырья в камеры	490–510
выхода паров из камеры	440–460
Давление в коксовой камере, МПа	0,18–0,4
Коэффициент рециркуляции	0,2–0,6

Большое влияние на выход и качество кокса оказывает коэффициент рециркуляции сырья. Обычно он составляет от 0,2 до 0,6. Более низкие значения соответствуют остаточному сырью (гудроны, остатки висбрекинга) при получении "рядового" кокса. При получении высокосортного "игольчатого" кокса используют ароматизированное дистиллятное сырье, и разбавление его рециркулятом благоприятно влияет на качество кокса, так как рециркулят, побывавший в зоне коксования, содержит даже больше тяжелых ароматических углеводородов, чем исходное сырье.

Качество кокса заметно зависит от температуры нагрева сырья в печи. Чем выше температура на входе в камеры, тем меньше содержание летучих в коксе и тем выше его механическая прочность. Однако эта величина температуры ограничена из-за возможности закоксовывания труб, а также образования в камере некондиционного "гроздьевидного" кокса. Зависимость ***показателей качества кокса*** от температуры нагрева сырья в печи приведена ниже:

	490 °С	500 °С	510 °С
Выход летучих, % (мас.)	10,0	7,8	6,8
Временное сопротивление раздавливанию, МПа	5	8	10
Кажущаяся плотность, кг/м^3	700	850	950
Пористость, %	50	40	33

Объемная скорость подачи сырья в камеру для прямогонных остатков составляет 0,12–0,13 ч$^{-1}$, а для крекинг-остатков (от висбрекинга тяжелого сырья) — 0,08–0,1 ч$^{-1}$.

В табл. 3.3 приведены некоторые свойства сырья и выходы про[illegible] при эксплуатации установки замедленного коксования, работа[illegible] различном сырье. Отметим достаточно высокий выход свет[illegible] дуктов из мазута и гудрона, а выход кокса колеблется от 15 до 35 % [illegible]

Таблица 3.3. Выход продуктов замедленного коксования при работе на различном [illegible]

Сырье	Плотность сырья ρ_4^{20}	Коксуемость сырья, % (мас.)	Выход, % (мас.)					[illegible]
			Газ	Бензин (н.к.–205 °С)	Легкий газойль (205–350 °С)	Тяжелый газойль (>350 °С)	Кокс	[illegible]
Мазут	0,950	9,9	4,5	7,5	40,0	29,0	15,0	[illegible]
Полугудрон	0,965	12,6	6,0	12,0	30,0	26,0	22,0	[illegible]
Гудрон	0,991	16,0	7,0	16,0	26,0	23,0	24,0	[illegible]
Крекинг-остаток:								
облегченный	1,012	20,0	7,5	7,0	17,0	32,0	32,0	[illegible]
утяжеленный	1,024	23,0	8,0	6,8	12,0	35,0	35,0	[illegible]

*Завышенные потери объясняют сбросом части дистиллята в атмосферу при [illegible]ривании кокса и потерями дистиллята во время прогрева коксовых камер.

Аппаратура процесса. Основным реакционным устройством на [illegible]новке замедленного коксования является реакционная (коксовая) [illegible]ра, представляющая собой пустотелый аппарат, снабженный трубо[illegible]дами с запорной и переключающей аппаратурой, верхним и нижним[illegible]ками. Камеры изготовлены из углеродистых сталей, а внутри облицо[illegible] слоем из нержавеющей стали толщиной 3–5 мм. Облицовка необх[illegible] для защиты от коррозии серосодержащими соединениями. На уст[illegible] мощностью 300–600 тыс. т/год эксплуатируют камеры диаметр[illegible] 4,6 до 5,5 м, на установках мощностью 1,5 млн т/год — камеры диам[illegible] 7,0 м. Число и размер камер зависят от производительности устано[illegible] сырью, его качества и давления в камерах. Повышение давления [illegible]ствует увеличению выхода кокса и газа, позволяет повысить скоро[illegible]дачи жидкого сырья в камеру, использовать избыточное давление в [illegible]ме для подачи газа на газовый блок. На установках эксплуатиру[illegible] ректификационные колонны, трубчатые печи, насосы высокого д[illegible] для подачи сырья и воды. Специальное оборудование предназна[illegible] гидравлической выгрузки кокса из камер, внутриустановочной о[illegible]ки и транспортировки кокса.

Основные недостатки работы установок. К наиболее серьезным про[illegible]мам в работе установок замедленного коксования относят: перебро[illegible]совых частиц через верх камеры, которые происходят при накоп[illegible] в камере жидких продуктов, не подвергающихся при данной темпе[illegible] разложению и коксованию и образующих вспененную массу; забивание[illegible]ней части колонны коксовой мелочью; закоксовывание реакционного [illegible]вика печи; закоксовывание шлемовой линии реактора; самовозгорани[illegible]са, выгруженного из камер, на разгрузочных площадках и в складах.

Чтобы снизить образование пены, в верхнюю часть коксовой ка[illegible] в конце цикла коксования подают антипенную присадку. Для предо[illegible]

[illegible]ения закоксовывания змеевика увеличивают скорость движения сырье[illegible]вого потока введением турбулизатора — воды или водяного пара. На некоторых установках, чтобы избежать закоксовывания змеевика печи путем повышения устойчивости асфальтеносодержащего сырья, к нему дозированно добавляют технологические концентраты полициклических или смолистых веществ.

3.2.5.2.3. ПРОКАЛИВАНИЕ КОКСА

Получаемый по технологиям периодического и замедленного коксования кокс необходимо подвергать физико-химическому процессу прокалки для удаления из него легких углеводородных соединений. Этот процесс следует отнести к стадии получения товарной продукции.

В качестве исходного сырья для получения анодов и электродов обычно используют крупную фракцию (25–200 мм) пековых и нефтяных коксов. Поскольку в таком виде коксы не могут быть использованы для прокаливания на существующих прокалочных агрегатах, их предварительно дробят в шнековых или зубчатых дробилках до кусков размером 50–70 мм. При этом образуются также частицы размером менее 25 мм, количество которых составляет 30 % и более. Дробленый кокс прокаливают в специальных печах при температуре 1200–1300 °С.

Выход "летучих" веществ определяют количеством паров и газов, выделяемых при нагревании и выдерживании кокса при определенных стандартных условиях (7 мин при 850 °С). Максимально допустимое содержание летучих составляет 7 % (мас.) для кокса 1-го сорта и примерно 9 % (мас.) для кокса 2-го сорта. Малосернистые коксы обычно прокаливают при мягком режиме с целью удаления летучих (1000–1300 °С; 1–24 ч). Жесткий режим (1400–1500 °С; 1–2 ч) обеспечивает дополнительное удаление сернистых соединений, его применяют для обессеривания коксов.

На рис. 3.17 представлена схема прокаливания кокса.

Сырой кокс из бункера *1* по ленточному конвейеру *3* попадает в дробилку *5*, где происходит его измельчение. Далее измельченный кокс поступает в накопительный бункер *6*, проходит через весы *7* и входит в печь *8*, где осуществляют прокаливание кокса. Затем прокаленный кокс охлаждают в охладителе *10* и выводят через бункер *12* в вагон *13*. Коксовую пыль улавливают и дожигают в печи *15*. Продукты сгорания уходят в дымовую трубу *18*.

Печь футерована огнеупорным материалом и имеет специальные внутренние устройства для регулирования движения кокса и времени прокаливания. По принципу действия прокалочные печи делят на три группы: вращающиеся, ретортные и электрические (электрокальцинаторы).

Прокаливание кокса при производстве анодов для алюминиевой промышленности осуществляют во вращающихся печах (наиболее производительных из всех существующих). Для получения однородного материала, кокс должен находиться в зоне прокаливания длительное время. Этого достигают в ретортных печах. Если не предъявляют жесткие требования к однородности кокса после прокаливания (например, при изготовлении анодной массы на электрометаллургических предприятиях), то используют электрокальцинаторы.

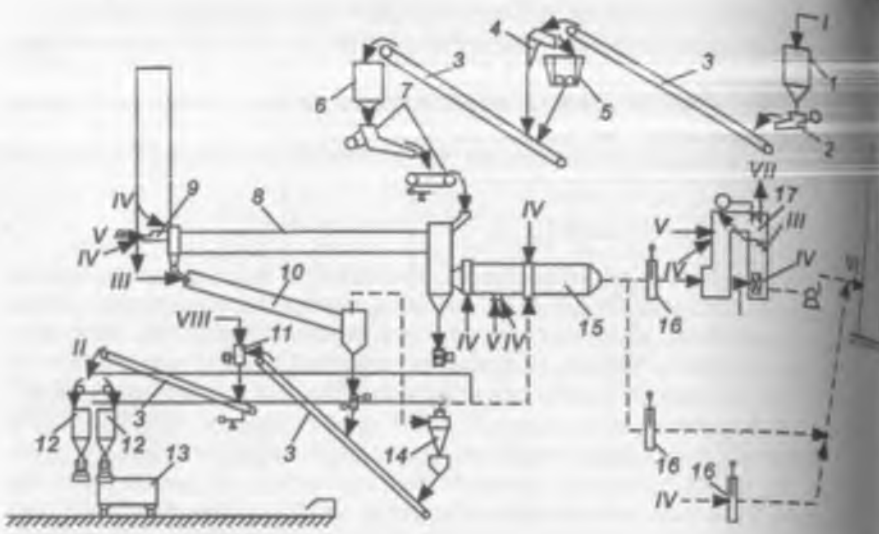


Рис. 3.17. Схема прокаливания кокса:

1 — бункер сырого кокса; *2, 4* — питатель; *3* — ленточный конвейер; *5* — дробилка; *6* — бункер-накопитель; *7* — весы-дозатор; *8* — печь барабанного типа; *9* — горелка; *10* — охладитель; *11* — узел обмасливания; *12* — бункер прокаленного кокса; *13* — вагон-хоппер; *14* — циклон; *15* — печь дожига; *16* — гильотинная заслонка; *17* — котел-утилизатор; *18* — дымовая труба; *I* — сырой кокс; *II* — прокаленный кокс; *III* — вода; *IV* — воздух; *V* — топливный газ; *VI* — дымовые газы; *VII* — перегретый пар; *VIII* — обмасливающий продукт

Вращающиеся печи представляют собой наклонные (3–5°) цилиндрические барабаны (диаметром 0,8–3,6 м, длиной от 20 до 60 м), обложенные огнеупорным кирпичом. При вращении печи со скоростью 1–4 об/мин кокс, подаваемый непрерывно через питатель, скатывается в направлении, противоположном движению дымовых газов, и его подвергают сушке и прокаливанию. В зоне прокаливания, составляющей 10–20 % от всей длины печи, поддерживают максимальную температуру. Дымовые газы, образующиеся при сгорании топлива, части кокса и летучих веществ, проходят через всю печь и их сбрасывают через дымовую трубу в атмосферу. Допускаемая скорость движения дымовых газов 6–8 м/с. Превышение этой скорости способствует выносу мелочи кокса. При увеличении скорости дымовых газов возрастает производительность печи (до 350 т/сут). Однако она увеличивается в значительно меньшей степени, чем унос мелочи кокса. После прокаливания содержание летучих веществ значительно снижается [с 9–12 % (мас.) до 4–7 % (мас.)]. Выход прокаленного кокса достигает 80–85 % (мас.).

Ретортные печи рассчитаны на прокаливание только кубового и коксового нефтяных коксов с пониженным выходом летучих и вследствие этого имеют ограниченное применение. Прокаливание в ретортных печах аналогично процессу прокаливания в камерах: осуществляется посредством нагрева кокса в реторте через стенку за счет тепла от сжигания

топливо в горизонтальных огневых каналах. Ретортная печь состоит из батарей (от 8 до 20) овальных реторт, выложенных динасовым кварцевым кирпичом и имеющих размеры: прямоточные печи — 15 × 3,6 м, противоточные — 14,4 × 2,6 м. Ретортные печи отличаются большим выходом прокаленного кокса.

Электрические печи (электрокальцинаторы) имеют ограниченное применение вследствие относительно высокой стоимости электроэнергии. Достоинством электропечей является максимальный выход прокаленного кокса [84–86 % (мас.)], возможность достижения высоких температур (1500 °С и выше).

В России используют только вращающиеся барабанные печи. В г. Омске существует установка прокаливания кокса с барабанной печью производительностью 140 тыс. т/год, построенная по технологии ГУП "Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан". В 2005 г. в ОАО "Лукойл-Волгоградский НПЗ" введена установка прокаливания кокса с барабанной печью компании *Mannesmann* (Германия) производительностью 100 тыс. т/год. В г. Сланцы также работает установка по прокаливанию кокса, построенная по российской технологии.

3.2.5.2.4. ГАЗИФИКАЦИЯ КОКСА

Назначение процесса газификации кокса — превращение кокса с высоким содержанием серы в чистый синтез-газ и ценные оксиды металлов. Наиболее распространена технология CGP (Coal Gasification Process) компании *Shell*. На рис. 3.18 представлена принципиальная схема этого процесса газификации кокса.

Кокс подают в газификатор *1*, где происходит его окисление и газификация чистым кислородом и водяным паром. Суммарная реакция

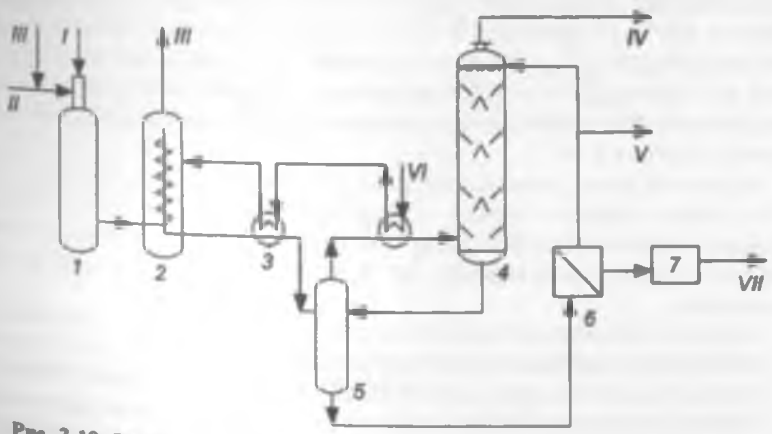


Рис. 3.18. Принципиальная схема газификации кокса по технологии CGP:

1 — газификатор; *2* — котел-утилизатор; *3* — парогенератор; *4* — концевой скруббер; *5* — узел отмывки; *6* — узел фильтрации; *7* — узел обработки золы и сажи; *I* — кокс; *II* — кислород; *III* — пар; *IV* — синтез-газ; *V* — кислая вода на переработку; *VI* — вода; *VII* — соединения никеля и ванадия

экзотермична и в результате получают газ, в основном состоящ
и H_2. В зависимости от конечного применения синтез-газа подби
бочее давление — от атмосферного до 6,5 МПа. Газификатор обк
ют огнеупорной футеровкой, в нем расположены горелки, га
соединен с котлом-утилизатором *2*, рассчитанным на выработ
давлением более 100 МПа (около 2,5 т пара на 1 т сырья). Газы вы
котла-утилизатора с температурой, близкой к температуре пара, о
ются в парогенераторе *3* и далее поступают в узел отмывки *5*. Сажу
отмывают в две ступени. После концевого скруббера *4* газ, пра
не содержащий твердых частиц, поступает в систему селективной о
ки от кислых компонентов (на схеме не показано). Балансовую
скрубберной секции направляют в узел отмывки *5*. Лепешку,
с фильтра (золу), окисляют, превращая ее в ценные оксиды
и никеля. Чистый фильтрат возвращают в скруббер.

В настоящее время мировая нефтепереработка представлена
20 такими установками. В Нидерландах на основе процесса CGP
тывают в год примерно 250 МВт электроэнергии. В России таких у
вок нет.

3.2.5.2.5.ТЕХНОЛОГИИ НЕПРЕРЫВНОГО КОКСОВАНИЯ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ (*FLUIDCOKING* И *FLEXICOKING*)

При непрерывном коксовании или термоконтактном крекинге (ТК
за рубежом его называют *Fluidcoking*, сырье вступает в контакт с нагр
до более высокой температуры инертным теплоносителем и коксуе
его поверхности в реакционном аппарате, из которого постоянно
дят в регенератор часть теплоносителя с отложившимся на нем к
В регенераторе часть кокса выжигают, и за счет теплоты, выделив
при сгорании, происходит подогрев теплоносителя до требуемой те
ратуры и затем его возврат в зону реакции. Теплоносителем является
рошкообразный кокс с размером частиц до 0,3 мм и коксование про
дит в его кипящем слое. Перемещение осуществляют пневмотранс
том, движущей силой является поток пара, захватывающий коксовые
стицы и несущий их.

Таким образом, одновременно происходят три процесса: собст
коксование, прокалка кокса с удалением летучих и вторичные реак
распада и уплотнения продуктов коксования, находящихся в паровой
При этом выход кокса меньше [от 10 до 25 % (мас.)], чем при замедл
коксовании.

Если необходимо исключить получение кокса как товарного пр
та, то в процесс добавляют стадию газификации кокса с превращ
его в топливный газ, такая технология получила название *Flexicoking*.

В 60–70-х годах XX в. в России была разработана технол
непрерывного коксования в псевдоожиженном слое (термоконтакт
крекинг — ТКК), не нашедшая, к сожалению, промышленной реа
ции. Подобная технология была позднее освоена компанией *Exxon Re*
& Eng.Co., и сегодня ее широко применяют на заводах этой ком

в США. Различают технологии непрерывного коксования в псевдоожиженном слое с образованием жидких топливных компонентов с частичным выжигом кокса (*Fluidcoking*) или с его газификацией (*Flexicoking*).

Технология *Fluidcoking*

Принципиальная схема технологии *Fluidcoking* дана на рис. 3.19. Кокс-теплоноситель (порошок — округлые частицы диаметром 0,075–0,3 мм) непрерывно циркулирует через систему реактор *2* — коксонагреватель *3*. Оба аппарата работают по принципу псевдоожиженного слоя. В реакторе псевдоожижение слоя кокса происходит путем подачи вниз водяного пара и частично при помощи паров и газов, образовавшихся при коксовании. В коксонагревателе псевдоожижение создают, подавая воздух; при этом часть кокса сгорает, а остальная масса нагревается до 600–620 °С.

На установке нет трубчатой печи для подогрева сырья — сырье поступает в реактор при умеренной температуре (300–350 °С) непосредственно с вакуумной установки или после нагревания в теплообменниках. Сырье подают в реакционную зону через систему распылителей под уровень псевдоожиженного слоя кокса. Пары и газы коксования проходят через систему циклонных сепараторов для отделения коксовой пыли и поступают в скруббер — парциальный конденсатор *1*, который для уменьшения за-

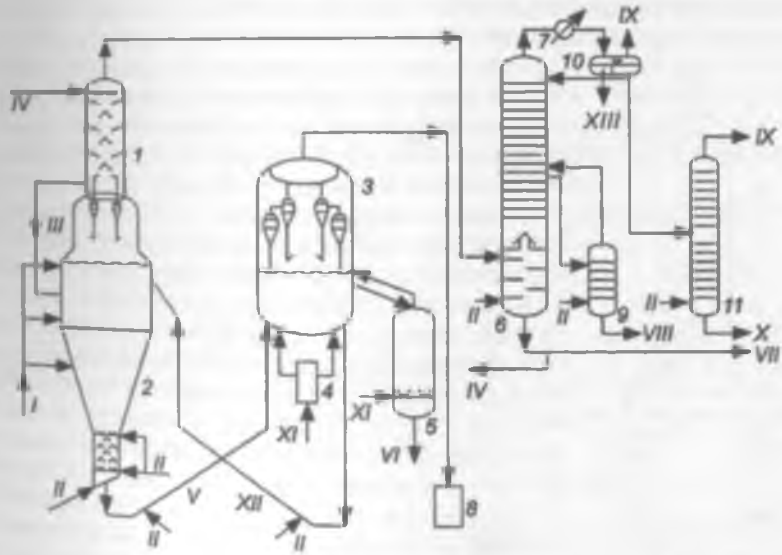


Рис. 3.19. Принципиальная схема технологии непрерывного коксования в псевдоожиженном слое кокса (*Fluidcoking*):

1 — парциальный конденсатор (скруббер); *2* — реактор; *3* — коксонагреватель; *4* — топка; *5* — холодильник-классификатор кокса; *6* — ректификационная колонна; *7* — конденсатор; *8* — котел-утилизатор; *9* — отпарная колонна; *10* — сепараторы; *11* — стабилизатор; *I* — сырье; *II* — пар; *III* — рециркулят; *IV* — флегма (тяжелый газойль) в ап. *1*; *V* — холодный кокс; *VI* — товарный кокс; *VII* — тяжелый газойль; *VIII* — легкий газойль; *IX* — газ; *X* — стабильный бензин; *XI* — воздух; *XII* — горячий кокс; *XIII* — конденсат

коксовывания передаточных линий расположен непосредственно в реакторе. За счет тепла циркуляционного орошения в нижней части скруббера конденсируются наиболее тяжелая часть дистиллятов, которые возвращают в реактор 2. Дальнейшее погоноразделение (на газ и бензин и целевые газойлевые дистилляты) обычно происходит в отдельной ректификационной колонне *6*, из которой сверху выходит газобензиновая смесь, затем ее охлаждают в конденсаторе *7* и разделяют в сепараторе. Далее нестабильный бензин поступает в стабилизационную колонну, где газ отделяют от бензина. В отпарной колонне *9* выделяют легкий газойль, а с низа колонны *6* — тяжелый газойль.

Поток кокса выходит снизу реактора и поступает в коксонагреватель, где его частично выжигают и возвращают в реактор *2*. Часть кокса непрерывно выводят из коксонагревателя через холодильник-классификатор кокса *5*. Классификацию частиц по размерам (с выводом наиболее крупных в виде балансового кокса, с частичным дроблением и возвратом в систему мелких частиц, так называемой "затравки") осуществляют вне реакторного блока.

Реактор коксования *2* представляет собой аппарат сложной конфигурации и переменного сечения (рис. 3.20). Псевдоожиженный слой кокса находится в конической *8* и цилиндрической *7* частях аппарата. Коническая форма нижней части аппарата способствует уменьшению расходов на псевдоожижение. Внизу имеется отпарная секция *4*; в нее подают снизу водяной пар для отпаривания порошкообразного кокса-теплоносителя от углеводородных продуктов коксования. В отпарной секции имеются полки для увеличения пути прохождения коксом отпарной секции. Форсунки для подачи сырья распыляют его в слое кокса размещают обычно по высоте слоя в несколько ярусов. На крупных установках число форсунок достигает 100. Верхняя часть *6* реактора имеет суженное сечение; уровень слоя может колебаться от низа до верха переходного конуса *3*. Верхняя часть заполнена парами продуктов коксования, содержащими некоторое количество коксовых частиц. Для улавливания этих частиц служит система циклонов; отделенные частицы возвращают по стоякам в слой. Сужение верхней части реактора обусловливает увеличение скорости паров над слоем; это позволяет, во-первых, свести к минимуму вторичное разложение и, во-вторых, полнее

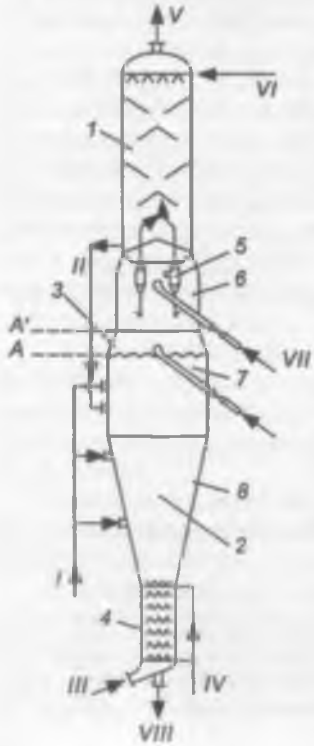


Рис. 3.20. Реактор коксования со скруббером:

A–A' — граница слоя; *1* — скруббер; *2* — реактор; *3* — переходный конус; *4* — отпарная секция; *5* — циклоны; *6* — зона паровой фазы; *7*, *8* — зона псевдоожиженного слоя; *I* — пары, циркулят; *III* — пар высокого давления; *IV* — пар на псевдоожижение; *V* — пары продуктов; *VI* — тяжелый газойль; *VII* — горячий кокс; *VIII* — холодный кокс

ные концентрацию частиц в парах: частицы, механически воздействуя на устья циклонов, предотвращают закоксовывание. Закоксовывание предотвращают также подачей горячей "струи" частиц кокса из коксонагревателя к устьям циклонов.

В нижнюю часть отпарной секции *4* предусмотрена подача пара высокого давления. При расширении пара, проходящего через сопло, укрупнившиеся частицы кокса дробят, тем самым регулируя гранулометрический состав циркулирующего теплоносителя. Корпус реактора изготавливают из простой углеродистой стали и футеруют торкрет-бетоном. Футеровка толщиной примерно 200 мм состоит из двух слоев — изоляционного, который наносят на внутреннюю стенку корпуса и укрепляют затем сеткой, и из огнеупорного толщиной около 50 мм, заполняющего ячейки армирующей решетки.

Коксонагреватель имеет более простую конструкцию (рис. 3.21). Псевдоожижение коксовых частиц осуществляют воздухом, подаваемым через распределительную решетку *4*. Как и в реакторе, корпус коксонагревателя футерован. Уровень горячего слоя кокса поддерживают постоянным с помощью сливного колодца (на рисунке не показан), через край которого избыток кокса непрерывно уходит из аппарата. Для улавливания коксовой пыли в верхней части коксонагревателя имеются двухступенчатые циклоны *3*; дымовые газы из циклонов через сборную камеру *1* поступают в котел-утилизатор. Для разогрева системы при пуске используют топку под давлением; в ней сжигают жидкое или газообразное топливо. После предварительного разогрева системы с помощью топки, зажигают форсунки, вмонтированные в стенки коксонагревателя, и продолжают разогрев до температуры самовоспламенения кокса. После этого температура коксового слоя в коксонагревателе начинает быстро возрастать и необходимость в работе форсунок отпадает.

Кокс циркулирует между реактором и коксонагревателем по U-образным линиям пневмотранспорта. Транспортирующим агентом служит водяной пар; транспортирование осуществляют без регулирующих задвижек по принципу потока высокой концентрации. Коксопроводы имеют весьма значительный диаметр. Так, для установки с циркуляцией 3000 т кокса в час внутренний диаметр коксопровода равен ~1 м. Чтобы предохранить коксопроводы от эрозии, их подобно аппаратам реакторного блока футеруют торкрет-бетоном.

Использование кокса, полученного по технологии *Fluidcoking*, осуществляют по следующим направлениям:

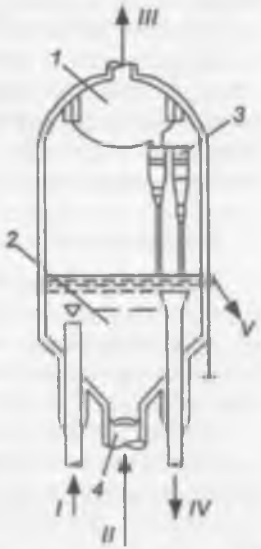


Рис. 3.21. Коксонагреватель:

1 — сборная камера; *2* — псевдоожиженный слой; *3* — циклон; *4* — распределительная решетка; *I* — холодный кокс; *II* — воздух; *III* — дымовые газы; *IV* — горячий кокс; *V* — горячий кокс в классификатор

1) около 20 % получаемого кокса сжигают для производства тех гического тепла;

2) остальные 80 % кокса реализуют на рынках твердого топлива. О ло половины его продают в качестве топлива для цементной промы ности, а другую половину — сжигают в бойлерах и на электростанц

Газы процесса *Fluidcoking* обычно направляют в бойлер для утили ции тепла. Некоторые установки оборудованы электростатическими фи трами для удаления мелких твердых частиц из газов, прошедших бойл на ряде установок отходящие газы из печи проходят через бойлер с ан доожиженным слоем кокса — для утилизации тепла и для удаления м ких твердых частиц и оксидов серы SO_x.

Следует выделить некоторые технологические особенности проц *Fluidcoking*.

1. Подачу теплоты, необходимой для проведения реакции, обе вают путем частичного сгорания кокса в коксонагревателе. Нагр частицы кокса направляют из коксонагревателя в реактор, при э холодные частицы кокса двигаются в обратном направлении (480–550 °С

2. Нагретое (550 °С) остаточное сырье распыляют над псевдоо ном слоем кокса. При этом реакции коксования протекают в тонкой пл ке на поверхности частиц кокса. Мелкие частицы обеспечивают боль площадь реакции. Слой кокса, нагретый до температуры 750–800 °С, со жают парами получаемых продуктов и водяным паром, подаваемым в н нюю часть реактора. Давление в реакторе 0,1–0,2 МПа.

3. Парообразные продукты проходят через циклонные фильтры в в ней части реактора, а затем их подают в скруббер. Циклонные фи удаляют частицы кокса и других твердых веществ из продукта. В скру ре тяжелые фракции конденсируют и возвращают в реактор. Одновр но на фильтрах удаляют захваченную коксовую пыль. Очищенную пр дукцию из верхней части скруббера направляют в колонну фракцио вания.

Эта технология была впервые внедрена в 1947 г. в штате Монта (США) на установке производительностью 10 тыс. бар/сут (500 т в год). В настоящее время в эксплуатации на НПЗ США и Канады н дятся восемь установок Fluidcoking, в том числе четыре установки пр водительностью 95–110 тыс. бар/сут (4,8–5 млн т в год) для перера битуминозных песков в провинции Альберта в Канаде.

Непрерывное коксование с газификацией кокса (технология *Flexicoking*)

Первая промышленная установка была введена в эксплуатацию в 19 В настоящее время эксплуатируется пять установок (в Японии, Вене ле, Нидерландах, в штатах Калифорния и Техас в США) суммарной пр изводительностью свыше 190 тыс. бар/сут (9,5 млн т/год). На рис. 3.2 представлена принципиальная схема технологии *Flexicoking*.

Сырье предварительно подогревают и направляют в реактор *2*, где о крекируют с получением газожидкостных продуктов и кокса. Схема добна схеме технологии *Fluidcoking*, кроме наличия газификатора. Ко из реактора поступает в коксонагреватель *5* и далее в газификатор *4*, г большую его часть газифицируют с образованием смеси паров и вод

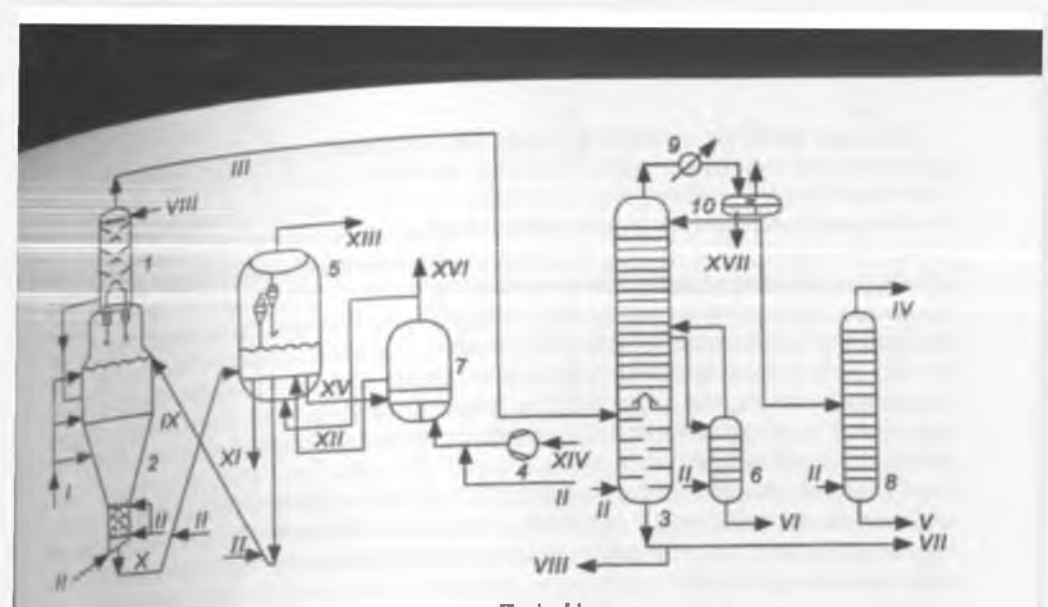


Рис. 3.22. Принципиальная схема технологии *Flexicoking*:

1 — скруббер; *2* — реактор; *3* — ректификационная колонна; *4* — воздуходувка; *5* — коксонагреватель; *6* — отпарная колонна; *7* — газификатор; *8* — стабилизатор; *9* — холодильник; *10* — сепаратор; *I* — сырье; *II* — пар; *III* — продукты реакции; *IV* — газ; *V* — бензин; *VI* — легкий газойль; *VII* — тяжелый газойль; *VIII* — рециркулят; *IX* — горячий кокс в реактор; *X* — холодный кокс из реактора; *XI* — товарный кокс; *XII* — кокс из газификатора; *XIII* — низкокалорийный газ; *XIV* — воздух; *XV* — кокс в газификатор; *XVI* — топливный газ; *XVII* — вода

(газификация кокса рассмотрена ранее). Горячий коксовый газ после коксонагревателя и газификатора используют для производства пара высокого давления, затем он проходит через классификатор кокса (где от него отделяются частички кокса), улавливатель сероводорода, далее его используют как топливо.

Рассмотрим основные особенности технологии *Flexicoking*. В отличие от технологии *Fluidcoking*, кокс газифицируют с получением топливного газа с низким содержанием соединений серы, что позволяет получать чистое топливо из наименее ценной продукции НПЗ. Приблизительно 99 % продукции процесса получают в жидкой или газообразной формах. Причем металлы из соединений сырья сконцентрированы в мелких частицах получаемого кокса и могут быть извлечены. При использовании в качестве сырья тяжелого гудрона с содержанием сернистых компонентов 6,0 % (мас.) и коксуемостью по Конрадсону 28 % (мас.) получают примерно следующие продукты [% (мас.)]:

Газ (C_1–C_2)	6,2
Газ (C_3–C_4)	12,4
Бензин C_5–182 °С	16,9
Легкий газойль (182–343 °С)	15,0
Тяжелый газойль (343–524 °С)	30,3
Кокс	19,2
В том числе газифицированный	18,6
Итого	100,0

Потребности в технологическом тепле удовлетворяют за счет сжигания кокса, что устраняет необходимость во внешних источниках топлива.

Низкое рабочее давление позволяет использовать в качестве основных технологических аппаратов стандартные сосуды из углеродистой стали с огнеупорной футеровкой.

Коксовую пыль очищают для удаления соединений металлов (все металлы сконцентрированы в небольшом, около 1 % (мас.), объеме отходов от общего объема кокса). Остатки несгоревшего кокса могут быть в рукавных фильтрах третьей ступени, в скрубберах Вентури и при очистке продуктов доожиженного слоя. Их в дальнейшем используют для извлечения металлов.

Технология получения ценных металлов (никеля и ванадия) из золы кокса освоена в ряде стран (США, Канада, Венесуэла). При содержании ванадия в сырье примерно 200 мг/кг его концентрация в коксе ~ 1,0 г/кг, а в золе ~ 23,0 г/кг.

При утилизации газа, получаемого на установках *Flexicoking*, также не возникает серьезных проблем благодаря хорошим характеристикам горения. Кроме того, газ пригоден для сжигания в различных серийно выпускаемых горелках.

Низкокалорийный газ используют для самых различных целей: в технологических подогревателях (трубчатые печи, установки риформинга нафты, установки риформинга пара для получения водорода и т. д.); в инженерных сетях (парогенераторы, пароперегреватели, котлы-утилизаторы газовых турбин); для продажи близкорасположенным потребителям.

При сопоставлении продуктов замедленного и непрерывного коксования (*Fluidcoking* и *Flexicoking*) стало очевидно, что при непрерывном коксовании получают значительно меньше кокса, однако выход светлых нефтепродуктов больше при замедленном коксовании.

Сравнение выхода продуктов [% (мас.)] при различных технологиях коксования гудрона кувейтской нефти с коксуемостью по Конрадсону 24,7 % (мас.) приведено ниже:

Выход, (% мас.)	Замедленное коксование	*Fluidcoking*	*Flexicoking*
Газ	9,2	11,8	11,8
Бензин	13,1	11,5	11,5
Легкий газойль	29,3	14,5	14,5
Тяжелый газойль	15,1	32,1	32,1
Кокс	33,3	23,7	0,8
Топливный газ	—	—	22,9

Перспективы развития процесса коксования. Будущее процесса коксования выглядит сегодня неоднозначным. Технология замедленного коксования в недалекой перспективе будет, вероятно, основным термическим процессом глубокой переработки нефти, поскольку сегодня трудно найти более дешевый процесс, который обеспечивает достаточно высокий выход светлых нефтепродуктов (хотя и низкого качества) и кокс для алюминиевой промышленности и электрометаллургии в целом. Кроме того, при использовании сырья определенного качества эта технология является основной и наиболее дешевой для получения дефицитного и дорогостоящего игольчатого кокса. Технологии непрерывного коксования будут развивать и совершенствовать в направлении увеличения выхода светлых и газификации кокса.

3.2.6. ПИРОЛИЗ НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ

Назначение процесса. Пиролиз нефтегазового сырья — наиболее жесткая форма термического крекинга с целью получения углеводородного газа, обогащенного непредельными углеводородами. Процесс осуществляют при 700–900 °С. Регулированием параметров режима может быть достигнут максимальный выход либо этилена, либо пропилена, либо бутиленов и бутадиена. Наряду с газом получают и жидкий продукт — смолу, содержащую как моно-, так и полиароматические соединения. С утяжелением сырья при проведении процесса выход смолы возрастает.

Пиролиз — базовый процесс для нефтехимической промышленности, на его основе получают около 75 % мономеров для нефтехимического синтеза. Первые промышленные установки пиролиза были разработаны компаниями *Union Carbide Co.* и *Carbon Co.* в 20-е годы XX века. В качестве сырья сначала использовали этан, пропан, а затем — жидкое сырье.

Современная экономика процесса пиролиза тесно связана с рынком (ценами, маркетингом и т. д.) целевых продуктов — этилена и пропилена.

Сырье. При выборе сырья для установок пиролиза следует учитывать характер превращений различных классов углеводородов. При пиролизе нормальных алканов наблюдают следующие основные закономерности: этан почти полностью превращают в этилен, из пропана и бутана с большим выходом получают этилен и пропилен, из алканов с числом углеродных атомов 5 и 6 получают около 45–50 % этилена. При пиролизе изоалканов выход этилена меньше, получают при этом больше газообразных алканов, и в особенности метана. Арены при умеренных температурах пиролиза являются балластом, а при более жестких — в значительной степени образуют кокс и смолу. При пиролизе циклоалканов получают заметное количество бутадиена [до 15 % (мас.)]. В промышленной практике на установках пиролиза обычно перерабатывают газообразные углеводороды (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие нефтяные фракции (прямогонный бензин, бензин-рафинат с установок экстракции ароматических углеводородов). Прямогонный бензин обладает преимуществами в сравнении с рафинатом, так как содержит в основном нормальные алканы, тогда как в рафинатах до 50 % изоалканов, при пиролизе которых образуется много газа. Если использовать в качестве сырья бензиновые фракции, то наряду с низшими алкенами можно получить ценные ароматические углеводороды — прекрасное сырье для производства технического углерода и нафталина.

На ряде установок в качестве сырья используют более тяжелые фракции углеводородов — дизельные фракции и вакуумный газойль.

Параметры режима процесса. Основными параметрами режима процесса пиролиза, позволяющими эффективно управлять выходом продуктов, служат температура, время реакции, давление. Выбор значений тех или иных параметров зависит от того, какое сырье перерабатывают на установке и в каком соотношении должны быть получены конечные продукты. Для каждого вида сырья существует оптимальное сочетание температуры и продолжительности процесса. Так, при 900 °С максимальный выход этилена соответствует времени контакта 0,08 с, а при 1000 °С — 0,01 с.

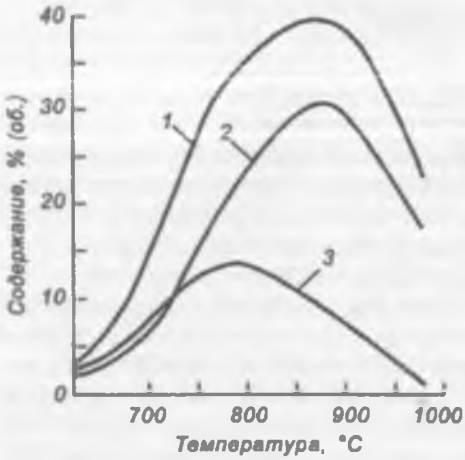


Рис. 3.23. Зависимость содержания ол... нов в газе пиролиза пропана от тем...

1 — всего олефинов; *2* — этилена; *3* — ...

На рис. 3.23 показана зав... мость выхода олефинов, этилена и пропилена при пиролизе проп... от температуры. Отметим, что ма... симальный выход этилена наблю... ется при температурах, близк... к 900 °С, а пропилена — при 800 °...

Для сравнительной оценки ре... жимов пиролиза жидкого сыр... и его термической стабильности используют "фактор жесткости" (...

$$f = t\tau^{0,06},$$

где t — температура, °С; τ — время контакта, с.

Так, пиролиз жидкого сырья с целью получения максимального выхода этилена необходимо проводить при более низких температурах, чем пиролиз более термостойкого газообразного сырья.

Иногда вместо фактора жесткости используют значение атомного отношения Н/С в жидких продуктах пиролиза. Чем жестче режим процесса, тем ниже это значение.

В соответствии с содержанием водорода в молекуле наибольший выход газа (при минимальном коксообразовании) может обеспечить газообразное сырье — этан, пропан, *н*-бутан. Из жидкого сырья наибольший выход газа дает бензин парафинового основания с пониженной температурой конца кипения.

Для того чтобы уменьшить роль реакций уплотнения, пиролиз следует вести при максимально низком давлении. В реальных условиях на установках пиролиза давление на выходе из трубчатой печи составляет 0,1–0,25 МПа. Для снижения отрицательного действия повышенного давления пиролиз ведут в присутствии перегретого водяного пара, подачей которого регулируют парциальное давление углеводородного сырья. Разбавление сырья водяным паром уменьшает вероятность столкновения между собой молекул алкенов, и в результате снижается роль реакций полимеризации и уплотнения. При пиролизе газообразного сырья и сжиженных газов к сырью добавляют 10–20 % водяного пара, при пиролизе бензинов — от 25 до 60 % (считая на сырье).

В последние годы разработаны технологии пиролиза НГС в присутствии водорода, способствующего повышению выхода этилена с одновременным уменьшением выходов ацетилена, тяжелой части смолы и кокса. Однако присутствие водорода снижает, к сожалению, и выход пропилена при одновременном увеличении объема продуктовой смеси.

Снижению коксообразования способствует применение ингибиторов коксоотложения. Добавка ингибиторов позволяет увеличить длительность

безостановочного пробега печей пиролиза до 3000 ч и более, повысить температуру пиролиза до 920–950 °С, снизить степень разбавления водяным паром. В качестве ингибитора коксоотложения применяют карбонат калия.

Состав и свойства продуктов. При пиролизе получают пиролизный газ и жидкие продукты.

Пиролизный газ содержит водород, углеводороды с числом углеродных атомов от 1 до 4, водяной пар, микропримеси CO, CO_2, H_2S. На блоках очистки и газоразделения удаляют вредные примеси, проводят осушку и разделение пирогаза на водород, метан, этан, этилен, пропилен, пропан, бутилен-бутадиеновую фракцию. Из бутилен-бутадиеновой фракции выделяют бутадиен-1,3 — сырье промышленности синтетического каучука. На некоторых установках выделенные алканы — этан и пропан — возвращают в сырье, подвергая пиролизу.

Жидкие продукты пиролиза. В эту группу входят получаемые при пиролизе углеводороды от C_5 и выше, которые при обычных условиях находятся в жидком виде. Иногда жидкие продукты пиролиза называют смолой пиролиза. Количество жидких продуктов пиролиза в основном зависит от вида сырья, что иллюстрируют следующие данные:

Сырье	Выход жидких продуктов, % (мас.) на сырье
Этан	2–3
Пропан	8–10
Бутан	8–12
Легкий бензин (н. к.–145 °С)	20–25
Керосиногазойлевая фракция	35–40

Выход смолы возрастает также при снижении температуры пиролиза. Так, при низкотемпературном (750 °С) пиролизе бензина выход смолы составляет 30–35 % (мас.), а при высокотемпературном (950 °С) он падает до 20–25 % (мас.).

Жидкие продукты пиролиза независимо от применяемого сырья и условий пиролиза имеют примерно одинаковый углеводородный и фракционный состав. Они содержат 10–15 % (мас.) алкадиенов, 10–15 % (мас.) алкенов, 20–30 % (мас.) бензола, 10–15 % (мас.) толуола, а также непредельные соединения типа стирола и индена и циклоалкены — циклопентадиен и др. Переработку смолы пиролиза можно осуществлять по двум вариантам — топливному и химическому.

При топливном варианте получают две фракции смолы — легкую и тяжелую. Из легкой фракции гидрированием удаляют непредельные углеводороды; очищенный продукт, называемый гидростабилизированным бензином, имеет октановое число 78–80 пунктов, может быть компонентом товарного автомобильного бензина, но в связи с ужесточением требований к бензинам его использование сегодня сильно ограничено. Тяжелую фракцию, как правило, направляют в котельное топливо.

Экономически более выгодна химическая схема переработки жидких продуктов пиролиза. Смолу разделяют на фракции н.к.–70, 70–130, 130–190, 190–230 и выше 230 °С. Из фракции н.к.–70 °С выделяют циклопен-

тадиен и изопрен, из фракции 70–130 °С — бензол, толуол и ксилолы. Фракцию 130–190 °С подвергают полимеризации с получением синтетической нефтеполимерной смолы, применяемой как заменитель натуральных масел. Фракция 190–230 °С может быть использована как сырье для получения нафталина, а фракция выше 230 °С — для получения технического углерода.

В процессе пиролиза различного сырья наиболее высокий выход характерен для этилена и пропилена, при этом получают значительное количество ароматических углеводородов. Типичный выход продуктов, полученных пиролизом легкого, вакуумного газойлей, бензина и прямогонных газов представлен в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Показатели качества сырья и выход продуктов пиролиза газового и жидкого сырья

Показатель	Пиролиз газового сырья			Пиролиз жидкого сырья		
	Этан	Пропан	*н*-Бутан	Бензин	Легкий газойль	Вакуумный газойль
Сырье						
Плотность ρ_4^{20}	—	—	—	0,713	0,832	0,870
Пределы выкипания, °С	—	—	—	32–171	232–327	300–538
Содержание аренов в сырье, % (мас.)	—	—	—	7	24	28
Выход продуктов пиролиза, % (мас.):						
сухой газ	8,4	33,2	32,2	21,6	19,2	14,2
этилен	48,0	36,7	31,6	31,3	26,0	23,0
пропилен	2,1	14,0	17,8	12,1	9,0	13,7
бутилены	1,1	3,1	2,4	2,8	2,0	4,9
бутадиен	—	—	1,7	4,2	4,2	6,3
бензин C_5–204 °С	1,7	5,0	10,3	22,0	20,6	16,9
тяжелая смола (>204 °С)	—	—	—	6,0	19,0	21,0
непревращенное сырье	38,7	8,0	4,0	—	—	—
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Эти данные свидетельствуют о значительном снижении выхода этилена с утяжелением сырья; выход пропилена растет с повышением молекулярного веса газового сырья, выход бутадиена увеличивается. Выход смолы также возрастает.

Хотелось бы отметить значительное газообразование при пиролизе жидкого сырья и образование более легких, чем сырье, компонентов при пиролизе газообразного сырья, вызывающих значительное увеличение (обычно в 1,5–2 раза) удельного объема паровой (газовой) фазы. Известно, что реакциям, протекающим с увеличением объема, способствует низкое давление в реакционной зоне или, что то же самое, низкое парциальное давление продуктов. Для уменьшения роли реакций уплотнения пиролиз ведут при максимально низком давлении. В случае применения трубчатых реакционных аппаратов на входе в змеевик необходимо поддерживать некоторое избыточное давление, чтобы преодолеть гидравлическое сопротивление в трубах печи и в последующей аппаратуре (обычно на выходе из печи давление равно 0,2–0,25 МПа). Для компенсации отрицательного влияния этого давления и общего улучшения показате-

ей процесса практикуют подачу в печь вместе с сырьем перегретого водяного пара, снижающего парциальное давление паров продуктов пиролиза и препятствующего реакциям уплотнения.

В последние годы разработаны технологии пиролиза углеводородного сырья в присутствии водорода, способствующего повышению выхода этилена с одновременным снижением выходов ацетилена, тяжелой части смолы и кокса. Однако присутствие водорода снижает, к сожалению, и выход пропилена с одновременным увеличением объема продуктовой смеси.

Годовой объем производства этилена в мире составляет около 130 млн т, пиролизного пропилена — 48 млн т, пиролизного бензола — 15 млн т. В России работает 15 установок пиролиза. Доля производимого в России этилена в мировом объеме составляет 1,8 % (мас.), пропилена — 2,1 % (мас.), бензола — 3 % (мас.). На рис. 3.24 приведена схема сырьевого обеспечения пиролиза и дальнейшей переработки его продуктов, показывающая разнообразие сырья и конечных химических веществ.

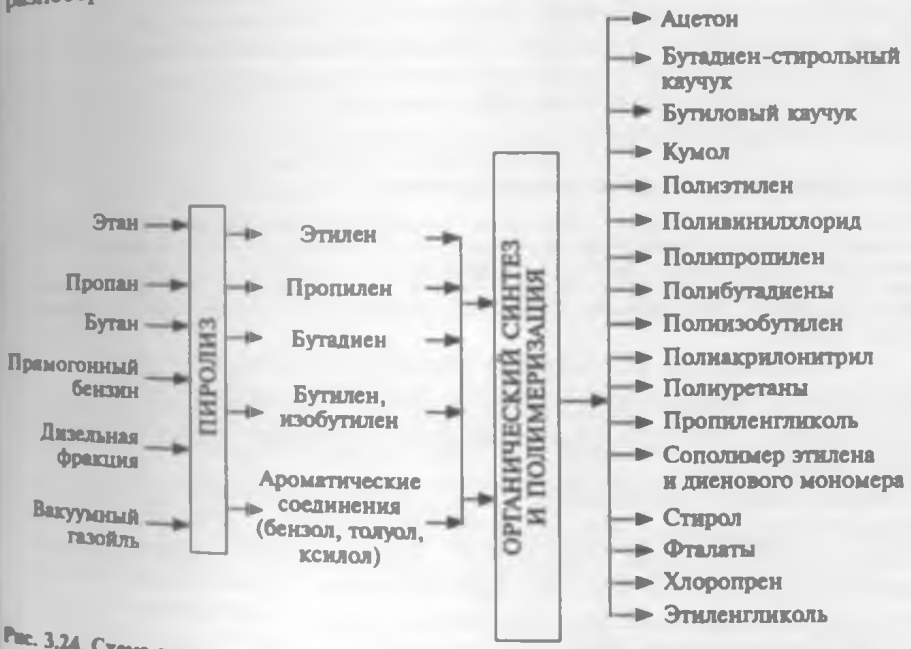


Рис. 3.24. Схема сырьевого обеспечения пиролиза и дальнейшей переработки его продуктов

Технологическая схема. Технологическая схема установки пиролиза приведена на рис. 3.25. Сырьем установки служит прямогонный бензин с установки атмосферной перегонки нефти, в который можно добавлять рафинат после экстракции риформата (раздел 4.2.3). Кроме того, используют также газовый бензин и газовое сырье (этан, пропан и *н*-бутан). В структуре сырья установок пиролиза России этан составлял 5,4 % (мас.), C_3—C_4 и ШФЛУ — 47,5 % (мас.), бензины — 47,1 % (мас). Сырьем также

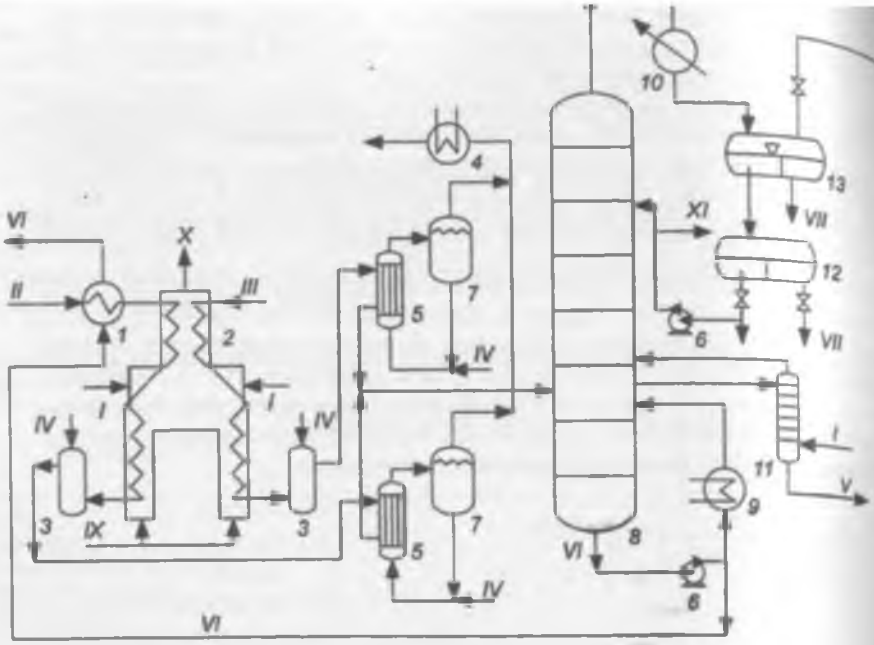


Рис. 3.25. Технологическая схема установки пиролиза:

1 — теплообменник; *2* — печь; *3* — закалочный аппарат; *4*, *9* — пароперегреватели; *5* — котел-утилизатор; *6* — насос; *7* — паросборник; *8* — ректификационная колонна; *10* — холодильник-конденсатор; *11* — отпарная колонна; *12* — отстойник; *13* — сепаратор; *I* — водяной пар; *II* — сырье; *III* — углеводородный газ; *IV* — вода; *V* — легкое масло (легкая смола); *VI* — тяжелое масло (тяжелая смола); *VII* — вода на очистку; *VIII* — газ на очистку; *IX* — топливный газ; *X* — дымовые газы; *XI* — бензин

могут быть дизельные прямогонные фракции и гидроочищенный вакуумный газойль. В представленной схеме сырьем служат бензиновые фракции и газовое сырье.

Бензин подают насосом при 1–1,2 МПа в теплообменник *1*, где его нагревают отходящим с установки тяжелым маслом, дымовыми газами в трубах конвекционной секции печи *2* и смешивают с водяным паром. Далее смесь бензина и водяного пара поступает в трубы реакционного змеевика. Подвергаемый пиролизу углеводородный газ поступает в печь пиролиза без подогрева. Реакционную смесь выводят из печи при 840–850 °С и во избежание пиролитического уплотнения непредельных углеводородов подвергают быстрому охлаждению в закалочном аппарате *3*. Аппарат представляет собой конденсатор смешения, куда подают воду. За счет теплоты испарения воды температуру газа пиролиза снижают до 700 °С. Охлаждения на 140–150 °С достаточно, чтобы за несколько секунд пребывания газа на участке от закалочного аппарата до котла-утилизатора *5* прекратить реакции пиролиза. Последующее снижение температуры до 400 °С происходит в котле-утилизаторе, где тепло газов пиролиза используют для производства водяного пара высокого давления.

Парогазовую смесь из аппаратов [illegible] ректификации *8*. В нижней части колонны поток отмывают от сажи и кокса тяжелым поглотительным маслом; верх колонн орошают легким поглотительным маслом. В нижней части колонны конденсируют наиболее тяжелую часть смолы, которую откачивают насосом *6*. Часть тяжелой смолы, подогретую в аппарате *9*, возвращают в нижнюю часть колонны в качестве тяжелого поглотительного масла, а балансовое количество выводит с установки через теплообменник *1*.

Парогазовую смесь с верха колонны *8* направляют в конденсатор-холодильник *10*, там охлаждают до 30–35 °С и затем разделяют в сепараторе *13* на газ пиролиза, направляемый на компрессию, очистку и газоразделение, и обводненный конденсат легкого масла, которое отделяют от воды в отстойнике *12*. Легкое масло частично подают на верх колоны *8*, а балансовое количество после отпаривания в колонне *11* откачивают с установки.

Схему пиролиза газообразного сырья от бензинового отличает то, что водная промывка газов пиролиза заменена масляной и существует лишь первичная ректификация. Для переработки тяжелого дистиллятного сырья (вакуумный газойль) необходимы более мягкий режим пиролиза и специальные меры, направленные на увеличение времени безремонтного пробега печи. В этом случае проводят поочередную очистку от кокса одного или нескольких змеевиков печи: из них на несколько часов удаляют сырье и газифицируют образовавшийся кокс.

При промышленной эксплуатации установки пиролиза основные трудности обусловлены следующим:

1) необходимостью четкого регулирования продолжительности реакции, которая при высоких температурах составляет обычно доли секунды;

2) отложением кокса и сажи в реакционной зоне и в "закалочном" аппарате;

3) необходимостью применения жароупорных материалов;

4) ограничением пропускной способности установки вследствие значительного удельного объема реакционной смеси, обусловленного высокой температурой, низким давлением и разбавлением сырья водяным паром. Последнее заставляет на установках средней и высокой пропускной способности иметь несколько печей.

Ниже приведены основные ***технологические параметры режима***, типичные для установок производства этилена пиролизом бензина:

Печь пиролиза 2

Температура в реакционной зоне, °С	810–860
Давление сырья на входе, МПа	0,2–0,7
Расход водяного пара, % (мас.):	
на бензин	50
на этан-пропановую фракцию	30
Время пребывания сырья в реакционной зоне, с	0,3–0,5

Закалочный аппарат 3

Температура на выходе, °С	400–420
Давление производимого пара, МПа	12

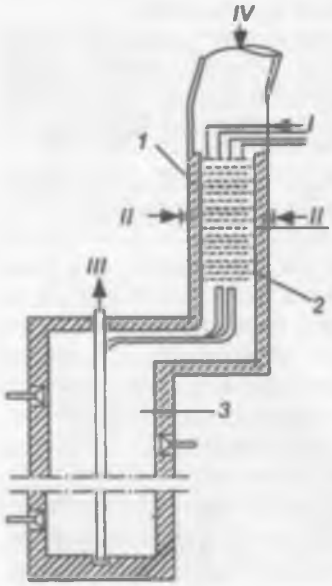
Аппаратура. Основной аппарат установки — это **печь пиролиза**. Главное назначение печи пиролиза — иметь такой объем реакционной зоны,

чтобы сырье разлагалось до необходимой глубины в короткий отрезок времени. В печи существуют конвекционная и радиантная камеры. В первой происходит нагрев и испарение сырья, а во второй протекает его разложение.

Ранее строились печи с горизонтальными двухпоточными змеевиками, в которых время пребывания сырья в зоне реакции достигало 0,8–1,0 с, а температура пиролиза составляла 750–780 °С. Недостатками этих печей заключались в неравномерности распределения теплоты, сложности управления процессом сжигания топлива, необходимости создания сложных опор из высоколегированных сплавов и др. На смену этим печам пришли печи с вертикальным расположением труб в змеевике, в которых обеспечивают жесткий режим пиролиза — температуру 810–860 °С и время контакта 0,3–0,5 с.

Для увеличения относительной поверхности труб (т. е. поверхности, приходящейся на единицу реакционного объема) печи делают многопоточными, они имеют 4–6 параллельных потоков. Объем реакционного змеевика должен обеспечить завершение реакции за короткий промежуток времени. Этого достигают интенсивным, и в то же время строго равномерным, обогревом труб змеевика, используя печи с панельными горелками и одно- или двухрядным экраном двухстороннего облучения.

Схема печи высокотемпературного пиролиза изображена на рис. 3.26. Подогретое сырье (бензин) поступает в змеевики низкотемпературной зоны конвекционной камеры *1*, где его нагревают до 157 °С с частичным испарением. На выходе из верхней зоны конвекционной камеры сырье смешивают с водяным паром, и смесь с температурой 185 °С поступает в зону высокотемпературной конвекции, где ее нагревают до 545 °С и далее направляют в радиантную камеру для подогрева до температуры реакции. Количество пара для разбавления составляет 50–60 % (мас.) от расхода бензина.



Эта печь типа SRT-1 разработана компанией *Lummus Crest Inc.* Печи пиролиза компаний *Stone&Webster Eng.Co.*, *Linde*, *Technip*, *Mitsubishi*, являющихся лидерами в разработке технологий процесса пиролиза, схожи по конструкции, однако имеются и некоторые различия. Например, компания *Stone&Webster Eng.Co.* в печах пиролиза использует высококачественный U-образный змеевик, который обеспечивает высокий выход олефинов и длительный срок службы. Кроме того, применяют особые горелки, которые обладают более высокой плотностью теплового потока, что

Рис. 3.26. Принципиальная схема печи высокотемпературного пиролиза:

1, *2* — конвекционная камера, низкотемпературная и высокотемпературная зоны; *3* — радиантная камера; *I* — сырье; *II* — пар; *III* — газ пиролиза (пирогаз); *IV* — дымовые газы

позволяет снизить их число и поддерживать стабильность пламени в широком интервале производительности. Эти горелки удобны также в обслуживании и бесшумны в эксплуатации. Компания *Technip* специализируется на использовании печей высокой производительности (150—220 тыс. т/год этилена), которые названы "*Ультрафюр*". На них установлены змеевики особой конструкции с целью повышения селективности процесса за счет снижения времени контакта, что позволяет продлить срок службы змеевика с обычных пяти до восьми лет. Компания *Linde* предлагает для высокопроизводительных печей конструкцию, в которой существуют две камеры радиации и одна конвекции. Для них характерны высокие значения КПД в результате максимально возможной утилизации тепла дымовых газов. Кроме того, компания ориентирована на использование горелок, которые вносят от 60 до 80 % тепла. Компания *Mitsubishi* предлагает высокопроизводительные печи, в которых конвекционная камера расположена ниже радиантной, печь имеет нижнюю тягу. Обогревают ее газовым или жидким топливом, сжигаемым в горелках, размещенных в потолочной части и на боковых стенках. Дымовой газ направляют в дымовую трубу с помощью вентиляторов, создающих разрежение в нижней части конвекционной секции.

Для пиролиза тяжелого сырья помимо печных агрегатов используют реакторы с псевдоожиженным слоем инертного твердого теплоносителя (обычно коксовые гранулы) или с движущимся слоем крупногранулированного теплоносителя, что позволяет снизить коксообразование.

Закалочный аппарат представляет собой теплообменник, по трубному пространству которого проходит пиролизный газ, а в межтрубное подают химически очищенную воду. Межтрубное пространство соединено трубопроводами с барабаном-паросборником. Существуют различные конструкции закалочных аппаратов, отличающиеся расположением теплообменных труб, характером связи с барабаном-паросборником и т. п.

3.2.7. ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ С ВОДОРОДОМ

Условия данного процесса: температура 350—550 °С и повышенное давление. Процесс протекает в среде водорода. К этой группе процессов следует отнести технологии гидровисбрекинга, а также термогидрокрекинга во взвешенном слое адсорбента.

3.2.7.1. ГИДРОВИСБРЕКИНГ ГУДРОНА

Процесс осуществляют без катализатора с рециркуляцией водорода при температуре 380—420 °С и давлении 12—15 МПа. Он протекает без значительного коксообразования, так как при высоком давлении растут растворимость водорода в нефтяных остатках и скорость реакции гидровисбрекинга. Степень превращения гудрона составляет 60—66 % (мас.). Процесс разработан компанией "Лурги" и апробирован на пилотной установке.

В ГУП "Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан" разработана технология гидровисбрекинга при температуре — 500 °С,

давлении — 5 МПа, объемной скорости подачи сырья — 0,3 $ч^{-1}$, циркуляции водорода — 750 $нм^3/м^3$ сырья.

Выход продуктов [% мас.)] представлен ниже:

Газ 11,0
Бензин (н.к.–160°С) 6,3
Легкий газойль (160–340 °С) 29,2
Остаток (> 340 °С) 53,5

Потребление водорода составляет 1 % (мас.). Остаток гидровисбрекинга гудрона содержит 1,2 % (мас.) серы [в исходном гудроне — 2,3 % (мас.)], его можно использовать как компонент мазута М100 ($ВУ_{80}$ = 16,0). Процесс испытан на пилотной установке.

3.2.7.2. ТЕРМОГИДРОКРЕКИНГ ВО ВЗВЕШЕННОМ СЛОЕ АДСОРБЕНТА

Известны две технологии термогидрокрекинга во взвешенном слое адсорбента — это технология "Дина-крекинг" и технология *Veba Combi Cracker* (VCC). Обе технологии объединяет то, что адсорбент является нейтральным и его эксплуатируют во взвешенном псевдоожиженном состоянии. Однако в случае технологии "Дина-крекинг" водород получают в процессе газификации кокса в том же реакторе, в котором ведут термогидрокрекинг, а по технологии VCC — водород подают в реактор извне.

3.2.7.2.1. ТЕХНОЛОГИЯ "ДИНА-КРЕКИНГ"

Технология "Дина-крекинг" компании *Hydrocarbon Research* (США) позволяет перерабатывать остаточное сырье с высокой коксуемостью и большим содержанием соединений металлов, азота и серы. Принципиальная схема процесса представлена на рис. 3.27.

Сырье, после нагрева в печи *1* до температуры 500–760 °С, вводят в верхнюю часть трубчатого реактора *2* и подвергают термокрекингу в "кипящем" слое инертного теплоносителя в присутствии водородсодержащего газа при давлении 2,8 МПа и времени реакции до 1 мин.

Водород поступает с нижней секции через зону отпаривания. Адсорбент находится в псевдоожиженном состоянии. Кокс осаждается на адсорбенте, который через зону отпаривания поступает в нижнюю секцию. Чем ниже температура процесса, тем больше образуется жидких продуктов. В нижней секции реактора происходит газификация кокса парокислородной смесью при температуре 1000 °С с образованием CO и H_2. Этот газ поступает в верхнюю секцию реактора, обеспечивая реакцию термогидрокрекинга.

Регенерированный адсорбент пневмотранспортом подается в верхнюю секцию реактора. Таким образом, по технологии "Дина-крекинг" процесс осуществляют без подачи водорода извне, а лишь за счет образования водорода в процессе газификации.

Продуктовая смесь из реактора *2* поступает на разделение в ректификационную колонну *3*, где отделяются газ, бензин, легкий и тяжелый га-

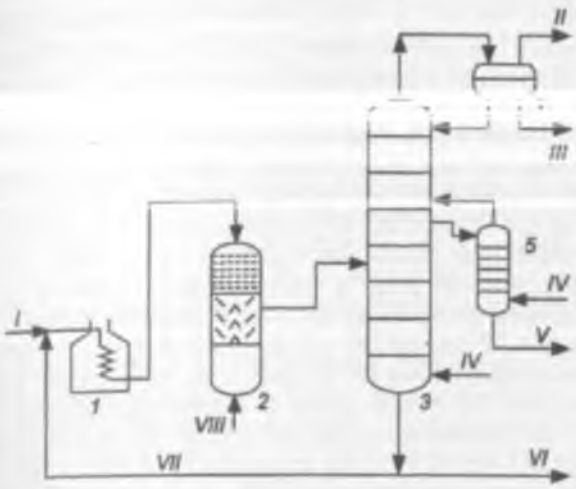


Рис. 3.27. Схема термогидрокрекинга остаточного сырья под давлением по технологии "Дина-крекинг":

1 — печь; *2* — реактор; *3* — ректификационная колонна; *4* — сепаратор; *5* — отпарная колонна; *I* — сырье; *II* — газ; *III* — бензин; *IV* — водяной пар; *V* — легкий газойль; *VI* — тяжелый газойль; *VII* — рециркулят; *VIII* — парокислородная смесь; *IX* — конденсат

зойль, при этом часть тяжелого газойля возвращается в сырье в качестве рециркулята.

Выход продуктов зависит от температуры в зонах термогидрокрекинга и газификации, а также от рециркуляции тяжелых дистиллятов.

Ниже приведен ***материальный баланс*** [% (мас.)] процесса при температуре 524 °С.

Взято	
Гудрон	100,0
Всего	100,0
Получено	
Метан	4,0
$\sum C_2$	3,0
$\sum C_3$	5,0
Фракция C_4–204 °С	29,0
Фракция > 204 °С	38,0
Кокс	21,0
Всего	100,0

Парциальное давление водорода в зоне термогидрокрекинга составляет 1,0 МПа, при этом происходит заметное гидрообессеривание и гидрирование диеновых углеводородов.

3.2.7.2.2. ТЕХНОЛОГИЯ *VEBA COMBI CRACKER* (VCC)

В основе этой технологии нефтепереработки лежит процесс ожижения углей или гидрогенизация углей в жидкой фазе, созданный немецкими химиками Ф. Бергиусом и М. Пиром в 1913 г. В Германии по этой технологии с 1927 по 1944 гг. работало 12 установок общей производительностью 4 млн т в год по жидкому топливу. Процесс проводили при температуре 400–450 °С, давлении 30–70 МПа в присутствии водорода. После Второй мировой войны Советский Союз по контрибуции вывез пять установок, но они не были запущены, так как получение топлива из нефти было намного дешевле, чем из угля. В 1960-е гг. из-за низкой рентабельности остальные установки были остановлены и демонтированы. В 2006 г. английская компания *BP* совместно с американской компанией *KBR* купила технологию у компании *Veba Oil* и запустила опытно-промышленную установку с новым целевым назначением — для переработки гудронов и получения дополнительного количества светлых дистиллятов.

Цель процесса — термическое гидрокрекирование гудронов тяжелых нефтей для получения дистиллятных нефтяных фракций. Технология VCC предназначена для переработки как гудрона, так и асфальта процесса деасфальтизации гудронов, вакуумных остатков висбрекинга, тяжелых смол термического крекинга и т. п. Принципиальная схема технологии VCC приведена на рис. 3.28. Процесс проводят при давлении 15–20 МПа и температуре 430–450 °С.

Сырье смешивают с добавкой (мелкодисперсный адсорбент, представляющий собой инертное по отношению к реакции вещество) и водоро-

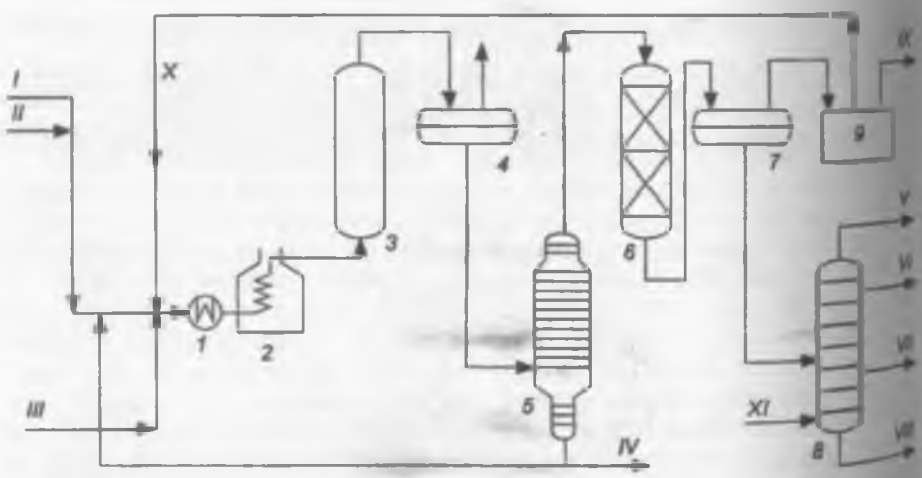


Рис. 3.28. Принципиальная схема установки термогидрокрекинга гудрона во взвешенном слое адсорбента по технологии VCC:

1 — пароподогреватель; *2* — печь; *3* — реактор; *4* — сепаратор; *5* — вакуумная колонна; *6* — реактор второй ступени (гидрокрекинг); *7* — сепаратор; *8* — колонна; *9* — блок очистки газов; *I* — сырье; *II* — адсорбент; *III* — водород; *IV* — остаток (> 520 °С); *V* — газ C_1–C_4; *VI* — нафта; *VII* — дизельное топливо; *VIII* — вакуумный газойль; *IX* — сероводородсодержащий газ; *X* — рецикловый водородсодержащий газ; *XI* — водяной пар

дом, нагревают в пароподогревателе *1*, печи *2* и подают в реактор *3*. Условия процесса (давление, температура, объемная скорость и содержание добавки) регулируют с целью достижения глубины переработки сырья выше 95 % при прямоточном режиме. Реактор *3* представляет собой полый цилиндр без перегородок, работает в режиме восходящего потока. В нем протекает термический крекинг в присутствии водорода. Возможные реакции конденсации подавлены из-за высокого парциального давления водорода, поэтому термогидрокрекинг приводит к образованию легких, по сравнению с сырьем, продуктов с небольшим количеством кокса. В ходе реакции насыщенные соединения, которые удерживают асфальтены, быстро расщепляются и осаждаются на мелкодисперсном адсорбенте.

Газожидкостную смесь с верха реактора *3* направляют в сепаратор *4*, где жидкие продукты и добавку отделяют от парообразных. Жидкую фазу из сепаратора подают в вакуумную колонну *5*, из которой выводят жидкие дистилляты с концом кипения до 520 °С и эту смесь направляют на гидрокрекинг в реактор *6* при том же давлении 15–20 МПа. Процесс гидрокрекинга с неподвижным слоем катализатора описан в главе 5. Термогидрокрекинг во взвешенном слое адсорбента завершают в реакторе *3*.

Из вакуумной колонны *5* снизу откачивают остаток. В остатке превалируют асфальтены. Далее осадок вместе с адсорбентом возвращают в сырье, а частично выводят из системы. Продукты термогидрокрекинга по своему качеству идентичны продуктам термического крекинга, которые необходимо далее гидрооблагораживать, что и происходит в реакторе *6*.

Продукты реакции с низа реактора *6* поступают в сепаратор *7*. Газы с верха сепараторов *4* и *7* отправляют в блок очистки газов *9*, откуда водородсодержащий газ возвращают в процесс, а сероводородсодержащий газ направляют на дальнейшую переработку. Жидкую фазу с низа сепаратора *7* направляют на разделение в колонну *8*, где выделяют газы C_1–C_4, нафту C_5–150 °С, дизельное топливо 150–370 °С, тяжелый газойль 370–520 °С.

Ниже представлен ***выход продуктов*** [% (мас.)], полученных при переработке гудрона после двух ступеней: термогидрокрекинга и гидрокрекинга арабской легкой нефти:

Газы	13,2
В том числе:	
аммиак	0,9
H_2S	3,1
C_1–C_4	9,2
Бензин C_5–150 °С	12,4
Дизельное топливо 150–370 °С	54,5
Тяжелый газойль 370–520 °С	17,3
Остаток > 525 °С	2,6
Итого	100,0

Получаемый бензин по качеству пригоден для дальнейшей переработки на установке каталитического риформинга, дизельное топливо с содержанием серы менее 10 ppm соответствует современным требованиям, тяжелый газойль служит компонентом сырья для установок гидро- или

каталитического крекинга. Все непревращенные асфальтены и металлорганические соединения находятся в остатке. Промышленные установки находятся в стадии строительства.

3.2.8. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПРОЦЕСС ПРОИЗВОДСТВА БИТУМОВ

Производство с использованием процессов окисления и компаундирования нефтяного остаточного сырья позволяет обеспечить потребности в дорожных (~80 % общего объема производства), кровельных (~10 %), строительных (~10 %) и других марках нефтяных битумов.

Мощности мирового производства нефтебитумов составляют ~110 млн т/год (при загрузке — не менее 95 %), в России — 10 млн т/год (второе место в мире, однако их реальная загрузка не превышает 50 %).

Сырье и продукты. В качестве сырья для производства битумов используют дистиллятные и остаточные полупродукты нефтепереработки (гудроны, мазуты, крекинг-остатки, асфальты процесса деасфальтизации, вакуумные газойли, экстракты очистки масляных фракций, смолы пиролиза и др.). Очевидно, что производство остаточных битумов требует использования тяжелых высокосмолистых нефтей (типа венесуэльских или российских: арланской, ярегской и др.), так как получаемый продукт — остаток вакуумной перегонки мазутов таких нефтей — должен удовлетворять требованиям стандарта на дорожные, кровельные и строительные марки битумов.

Непостоянство фракционного и группового состава гудрона обусловливает использование физических процессов компаундирования на стадии подготовки сырья для стабилизации его качества и на стадии производства готовой продукции для производства дорожных, строительных, кровельных и других марок битумов и битумных материалов.

Твердые высокомолекулярные парафиновые соединения, как и асфальтены сырья, влияют на формирование дисперсной фазы, а следовательно, и на дисперсную структуру битума. Повышение содержания *н*-парафиновых соединений в сырье понижает растяжимость и морозостойкость получаемых окисленных битумов, повышает расход воздуха и продолжительность процесса окисления. Парафинонафтеновые соединения в сырье выполняют роль разжижителя и пластификатора, улучшающих прежде всего низкотемпературные свойства битума. Желательно их присутствие в сырье в концентрации до 10–20 % (мас.). Присутствие сернистых соединений в сырье способствует некоторому улучшению пластических свойств окисленных битумов и их пониженной температуре хрупкости. Содержание различных соединений в гудроне в значительной мере предопределено химической природой нефти.

Ниже приведены данные по оптимальному составу сырья и битумов различного назначения из смеси западно-сибирских нефтей [% (мас.)]:

	Гудрон	БНД 60/90	БН 90/10	БНК 45/190
Масла, не менее	~55	45–49	~50	~48
Смолы, не менее	~35	30–34	~24	~36
Асфальтены, не более	~8,5	21–23	≥25	~18

К числу перспективных битумных материалов относят битумные эмульсии. В большинстве индустриально развитых стран мира водобитумные эмульсии (катионные и анионные) стали одним из основных всесезонных дорожно-строительных материалов. В общем случае в состав битумной эмульсии входят:

— дисперсная фаза [60—70 % (мас.)]: битум, модификатор, адгезионная присадка, растворитель и разжижитель;

— дисперсионная среда [30—40 % (мас.)]: вода, эмульгатор, кислота и стабилизатор.

Производство битумных эмульсий организовано следующим образом: в специальных аппаратах (диспергаторах) проводят диспергирование 60—70 % (мас.) битума и 30—40 % (мас.) воды. Для устойчивости такой эмульсии в нее вводят в небольших количествах модификатор, адгезионную присадку, эмульгатор и стабилизатор. Как правило, такие эмульсии стабильны достаточно продолжительное время и могут быть широко использованы для всех ремонтно-строительных работ.

Необходимо отметить и значительно возросшие в последнее время требования к качеству кровельных битумов марок БНК. Это связано с их использованием в производстве как современных рулонных кровельных материалов улучшенного качества (типа "Изофлекс"), так и высокоэффективных антикоррозионных защитных составов (типа Valvoline). Объемы производства таких битумов пока невелики, но требования к ним по ряду показателей качества чрезвычайно высокие. Выполнить их возможно, используя физические процессы компаундирования на стадиях подготовки сырья и производства товарной продукции.

Дальнейшее совершенствование битумного производства связано с необходимостью стабильного выпуска более широкого ассортимента различных битумсодержащих материалов (эмульсий, полимерно-битумных вяжущих, кровельных композиций и др.).

Химизм и механизм процесса. Напомним, что процесс окисления сопровождают не только реакции присоединения кислорода к атомам углерода, т. е. образование связей С—О или С—О—О—, но и реакции отщепления протонов H^+, приводящие к реакциям конденсации органических молекул и образованию молекул воды. То есть происходит либо присоединение кислорода к молекулам сырья с образованием через оксикислоты так называемых асфальтогеновых кислот, либо отщепление водорода с образованием более конденсированных соединений — САВ. Окисление нефтяного сырья кислородом воздуха — гетерофазный, экзотермический (~200–1000 кДж/кг) процесс, протекающий, в зависимости от конструкции реакционного аппарата, в диффузионной или переходной области. Он состоит из огромного числа параллельно-последовательных реакций, развивающихся по радикально-цепному механизму. Термоокислительная стабильность компонентов битумов падает в ряду: алканы—циклоалканы—арены; 60 % (мас.) поглощенного кислорода в битуме находится в виде сложноэфирных функциональных групп, а остальные 40 % распределены поровну между гидроксидными, карбоксильными и карбонильными группами. Теплоту, выделившуюся в результате реакции окисления, используют для нагрева сырья до температуры реакции. В случае недостатка теп-

лоты сырье подогревают в печи, при избытке теплоты ее снимают вводом воды или водяного пара в верхнюю часть окислительной колонны.

Технологии производства. Основные факторы, влияющие на процесс окисления сырья, это: природа сырья — нефти и гудрона, *условная вязкость гудрона*, зависящая от содержания в нем масел, смолистых соединений и асфальтенов, *температура окисления, расходы воздуха и сырья* и, как следствие, *продолжительность процесса окисления*. К числу этих факторов следует также отнести давление в зоне реакции, уровень подогрева сжатого воздуха, подаваемого на окисление, и уровень жидкой фазы в окислительной колонне. Соответствующим подбором сырья можно получать окисленные битумы различных марок. С понижением содержания масел в исходном гудроне повышаются растяжимость и температура вспышки битумов, понижаются их теплостойкость, пластичность и морозостойкость.

Технологический режим в окислительной колонне:

Температура, °С:	
верха	200–240
середины	250–280
низа	250–280
Давление воздуха, МПа	0,08–0,12

Выбор той или иной технологии получения битума регламентирован возможностями предприятия по производству необходимых потребителю продуктов стандартного качества из имеющегося в распоряжении сырья. Тем не менее, наиболее перспективная технология, как с точки зрения надежного сырьевого обеспечения, так и для стабильного удовлетворения требований потребителей к качеству продукции — это комбинированная схема окисление–компаундирование.

Более 90 % окисленных битумов получают по технологии непрерывного окисления нефтяного сырья в реакторах колонного типа. Конструкция последних весьма разнообразна и обусловлена схемой контакта между жидким сырьем и воздухом, подаваемым на окисление. Его можно осуществлять путем барботажа и распыления газообразной фазы в жидкой среде с помощью стационарных смесителей, механическим перемешиванием гетерофазной смеси на специальных тарелках, организацией перетоков в системах с внутренней колонной или "стаканами" и т. п. Однако все это позволяет устранить лишь диффузионные затруднения для протекания окислительных реакций, но никак не влияет на качество получаемого продукта, которое в решающей степени зависит от свойств сырья (в первую очередь, от его группового химического и фракционного состава). Поэтому неотъемлемой частью современной окислительной битумной установки является блок подготовки сырья. Выбор конструкции окислительной колонны не влияет на качество получаемых битумов. Окислительная колонна представляет собой пустотелый аппарат или реактор с несложным внутренним устройством диаметром 3–3,4 м и высотой около 23–30 м. Уровень битума ("высота взлива") составляет 2/3 высоты колонны (12–18 м), высота паровой фазы — не менее 5 м. Для увеличения поверхности контакта жидкой и паровой фаз, т. е. ускорения процесса

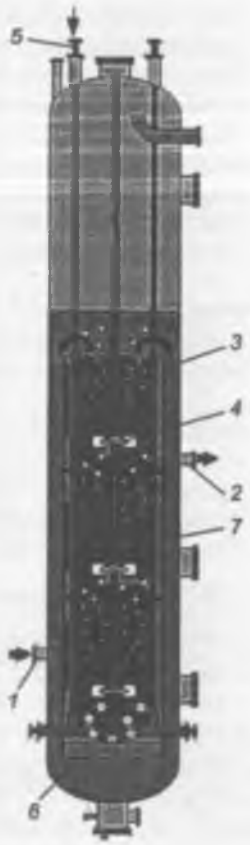


Рис. 3.29. *Схема* **окислительной колонны с механическим перемешиванием фаз и внутренним перетоком установки Biturox компании** *Poerner Group* **(Австрия):**

1 — патрубок для ввода сырья во внутреннюю колонну; *2* — патрубок для вывода продукта из внешней колонны; *3* — перегородки между внутренней и внешней колонной; *4* — мешалка над перфорированной тарелкой; *5* — патрубок для ввода воздуха; *6* — внешняя колонна; *7* — внутренняя колонна

окисления можно использовать механическое перемешивание реакционной пены на перфорированных контактных тарелках с помощью мешалок (рис. 3.29) или на стационарных смесителях жидкостного и газового потоков внутри колонн (рис. 3.30).

Механическое перемешивание приводится на установке Biturox, колонна которой работает следующим образом: подогретый гудрон вводится через патрубок *1* во внутреннюю колонну *7*. Через патрубок *5* во внутреннюю колонну *7* поступает воздух в виде больших пузырей, которые турбинами мешалки *4* разбиваются на меньшие пузырьки. Движение воздуха и работа мешалки способствуют движению жидкости во внутренней колонне вверх, во внешней — вниз. Теплота реакции превращает воду в пар, удаляя газы и легкий окисленный дистиллят. Битум выводится из патрубка *2* внешней колонны.

На рис. 3.30 приведена принципиальная схема окислительной битумной установки с колоннами без механического перемешивания.

Режим окисления 250—270 °С, расход воздуха — 4 м^3/(м^2 · мин) и производительность по дорожным битумам — 15—55 м^3/ч, по строительным — 5—18 м^3/ч.

На стадии подготовки сырья гудрон смешивают с различными фракциями и добавками, позволяющими регулировать содержание смолисто-асфальтеновых компонентов в нефти, отношение асфальтены/смолы и содержание твердых парафинов.

Смесевое подготовленное сырье подогревают в теплообменниках и в печи *4* до 250 °С, затем оно поступает в окислительные колонны *1–3* под уровень жидкости, где осуществляют параллельное производство сразу нескольких марок битума. В нижнюю часть колонны через маточник подают воздух. Газожидкостную окисленную смесь выводят с верха колонн *1–3*. Далее в сепараторах *5, 6* происходит разделение газа и жидкости. Газ с верха сепараторов поступает в печь дожига СО *7* и далее выходит с дымовыми газами. С низа сепараторов отбирают "черный соляр" — бензиногазойлевую фракцию, отход битумного производства, который может быть использован как компонент котельного топлива или абсорбент в скрубберах-сепараторах *5, 6*. Битум откачивают из колонн *1–3* насосами *11* через соответствующие теплообменники и аппараты воздушного охлаждения *8–10* и с температурой 150—180 °С направляют в емкости гото-

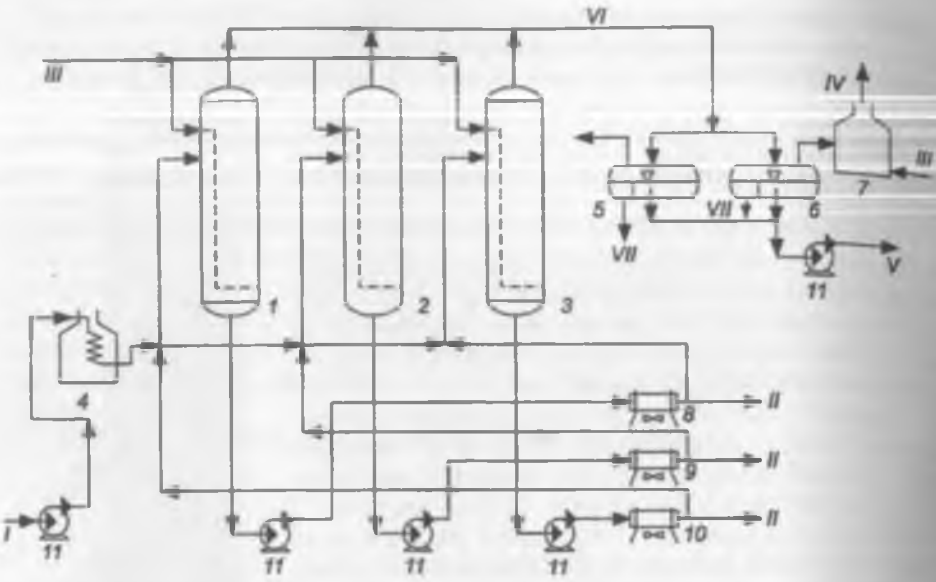


Рис. 3.30. Принципиальная схема окислительной битумной установки:

1–3 — окислительные колонны; *4* — печь подогрева сырья; *5, 6* — сепараторы; *7* — печь дожига; *8–10* — аппараты воздушного охлаждения; *11* — насосы; *I* — гудрон; *II* — битум различных марок; *III* — воздух; *IV* — дымовые газы; *V* — черный соляр; *VI* — газы окисления; *VII* — конденсат

вой продукции. Для снятия теплоты реакции окисления и регулировки температуры в окислительных колоннах сырье подают на окисление с температурой 180–200 °С или часть битума после холодильников подают как рециркулят в окислительные колонны. Этим поддерживают температурный режим колонн на заданном уровне. Во избежание переполнения колонн газожидкостной смесью за счет возможного вспенивания окисляемого продукта ведут контроль за разностью температур верха и низа колонн. Если разность температур составит менее 15 °С, предусмотрена блокировка, прекращающая подачу сырья и воздуха в колонну.

Ниже приведен типичный ***материальный баланс*** промышленной битумной установки [% (мас.)]:

Взято	
Сырье:	
гудрон	100,0
воздух	12,5
Всего	112,5
Получено	
Газы окисления	13,3
Черный соляр	1,7
Нефтебитум	97,4
В том числе:	
строительный БН	13,2
дорожный БНД 60/90	82,8
дорожный БНД 40/60	1,4
Потери	0,1
Всего	112,5

Необходимо отметить, что битумы и сырье, нагретые до высокой температуры в присутствии кислорода воздуха, склонны к самовоспламенению. Поэтому кроме обычных мер по герметизации оборудования и тщательному контролю за технологическим режимом применяют аварийную блокировку. С прекращением подачи рециркулята автоматически отключают подачу воздуха в смеситель.

Важная особенность битумного производства — применение современных технологий компаундирования, контроля качества на потоке, налива и затаривания битумов, основанных на высоком уровне автоматизации и герметизации этих процессов.

История и перспективы развития. Побудительным мотивом развития технологий производства битумов всегда служили возрастающие требования потребителей (прежде всего — автодорожников) к качеству битумов дорожных марок.

Дорожные битумы 1-го поколения, выпускаемые с середины прошлого века, — это битумы марок БН, которые, как правило, не обладали ни высокой пластичностью, ни подходящими для российских климатических условий низкотемпературными характеристиками. Обусловлено это было низкими уровнем требований потребителей к качеству и объемами дорожного строительства.

Дорожные битумы 2-го поколения — битумы марок БНД, удовлетворяющие более высоким нормам требований по пластичности, по низкотемпературным свойствам, по устойчивости к термоокислительному старению и др. Однако с их введением появились определенные проблемы, связанные с технологически неконтролируемым групповым химическим и фракционным составом сырья окисления — гудронов. И, как следствие этого процесса, повысилась роль качества сырья битумного производства. Поэтому на ряде НПЗ РФ был создан специальный блок подготовки сырья к окислению.

Появление *дорожных битумов 3-го поколения* связано с ужесточением в последние годы требований основных потребителей (прежде всего, Федерального дорожного агентства "Росавтодор" Минтранса России) к качеству дорожных битумов по прочностным и низкотемпературным показателям. Достижение этих показателей качества дорожных битумов, которые выше норм стандарта ГОСТ 22245–90, оказалось возможным либо при переработке уникальных по качеству нефтей, либо при создании блока компаундирования товарной продукции. Таким образом, был создан полноценный производственно-технологический комплекс.

Ряд российских НПЗ выпускают дорожные битумы 3-го поколения, которые по уровню и стабильности некоторых основных эксплуатационных показателей превосходят требования существующего стандарта. Однако сегодня этого уже недостаточно.

Требуемые температурную трещиностойкость, высокую коррозионную стойкость, теплостойкость, сдвигоустойчивость и долговременную прочность дорожных покрытий могут обеспечить только *вяжущие 4-го поколения*. Для их производства используют битумы марок БНД и полимеры: либо термопласты, такие как полиэтилен "Элвалой" фирмы *Dupon* и др., либо термоэластопласты. Например, типа ДСТ (дивинилстирольный

термоэластопласт) или блок-сополимеры марок "Финапрен" фирмы "Петрофина" или "Кратон" фирмы *Shell Global Sol. Inc.* Это так называемые *полимерно-битумные вяжущие* по ГОСТ Р 52056–2003. Для этого дорожного вяжущего материала в зависимости от соотношения в нем битума, полимера, пластификатора и поверхностно-активного вещества характерны одновременно высокие значения эластичности (более 70 %), температуры хрупкости (до минус 60 °С), температуры размягчения (до 75 °С) и хорошее сцепление с минеральными материалами как кислых, так и основных пород (щебнем, песком, минеральным порошком). Однако сезонность спроса, высокая себестоимость, отсутствие финансового регулирования ценообразования и стимулирования выпуска инновационной продукции и т. п. сдерживают производство таких битумных материалов в России.

Еще одним серьезным стимулом и рычагом развития и совершенствования технологий битумного производства служит объективная необходимость гармонизации российских стандартов с европейскими и американскими.

Глава 4
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Термокаталитическими процессами называют термические процессы переработки нефтегазового сырья в присутствии катализаторов. Это делает возможным использовать более мягкие технологические режимы процессов (например, непродолжительное время контакта реагирующих компонентов, более низкую температуру и т. д.). К числу наиболее распространенных термокаталитических процессов нефтепереработки можно отнести каталитические крекинг, риформинг и изомеризацию легких прямогонных бензиновых фракций (C_5—C_6) (рис. 4.1).

Каталитический крекинг классифицируют как процесс с неподвижным и подвижным слоем катализатора. Соответственно подвижный слой может состоять из шарикового или микросферического катализатора. Далее "микросфера" может находиться в реакторах трех типов: с псевдоожиженным слоем катализатора; с лифт-реактором и с реактором ультракороткого времени контакта сырья и катализатора. Процесс с лифт-реактором может работать на двух видах сырья: дистиллятном и остаточном, причем на дистиллятном можно получать как максимальное количество бензина, так и максимальный выход пропилена.

Отдельно в классификации стоит каталитический крекинг нефтяных остатков, так как из-за большого количества получаемого кокса и металлов при крекинге мазута в процессе предусмотрено или два регенератора, или двухступенчатый регенератор, а также холодильник для снижения температуры в регенераторе.

Каталитический риформинг подразделяют на процессы с неподвижным и подвижным слоем катализатора. Последний позволяет увеличить продолжительность пробега установки из-за отсутствия отдельной стадии регенерации катализатора.

Изомеризация легких бензиновых фракций, в которых в основном сконцентрированы парафины C_5 и C_6, исторически развивалась от высокотемпературной к низкотемпературной.

Классификация термокаталитических процессов переработки нефтегазового сырья представлена на схеме, приведенной ниже.

Термокаталитические процессы
Каталитический крекинг
Изомеризация nC_5–nC_6
Каталитический риформинг
с неподвижным слоем катализатора
с подвижным слоем катализатора
высоко-температурная
низко-температурная
среднe-температурная
с неподвижным слоем катализатора
с подвижным слоем катализатора
с шариковым катализатором
с микросферическим катализатором
с реактором с псевдо-ожиженным слоем катализатора
с лифт-реактором
с реактором с ультракоротким временем контакта (MSCC)
на дистиллятном сырье
на остаточном сырье
с максимальным получением бензина
с максимальным получением пропилена

4.1. Каталитический крекинг

Назначение процесса — получение высокооктанового компонента автомобильного бензина и жирных нетрелельных углеводородных газов из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной перегонки (мазутом). Бензин каталитического крекинга имеет хорошие антидетонационные характеристики. Октановое число бензина с к.к. = 195 °С (по моторному методу) равно 80–85.

Фракции C_3 и C_4 (газы) служат сырьем процесса алкилирования (глава 6), производства МТБЭ и продуктов нефтехимии. Кроме того, каталитический крекинг является вторым процессом после пиролиза, в ходе которого получают в промышленных количествах пропилен, что позволяет отнести каталитический крекинг к процессу двойного назначения — получению высокооктанового компонента бензина или получению пропилена.

4.1.1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА

Первый промышленный процесс каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора был разработан американским химиком и промышленником Э. Гудри (табл. 4.1). В 1936 г. с его участием была построена первая установка в США. Процесс был периодического дей-

Таблица 4.1. Основные этапы эволюции процесса каталитического крекинга

Процесс	Год	Катализатор
С неподвижным слоем катализатора	1936	Природная глина, активированная кислотой
С движущимся слоем катализатора (TCC)	1941	Синтетический аморфный шариковый алюмосиликатный катализатор
С микросферическим катализатором (FCC)	1942	Тот же, но микросферический
С цеолитсодержащим катализатором (TCC и FCC)	1961–1964	Цеолитсодержащий алюмосиликатный катализатор (ЦАСК)
С лифт-реактором	1971	Тот же катализатор
Введение в процесс промоторов дожига CO и пассиваторов	1974	Тот же катализатор, но со всеми добавками
Каталитический крекинг нефтяных остатков: с двумя регенераторами или двухступенчатым регенератором	1982	Широкопористый, ультрастабильный ЦАСК со всеми добавками
С ультракоротким временем контакта (миллисеконд)	1990	Ультрастабильный ЦАСК со всеми добавками
С получением максимального количества пропилена и двумя лифт-реакторами	2002	Тот же катализатор, но с добавкой ZSM-5
Двойного назначения: с получением максимального количества бензина или пропилена	2008	Тот же катализатор

TCC — termophor catalytic cracking, FCC — fluid catalytic cracking.

Термокаталитические процессы
Каталитический крекинг
Изомеризация nC_3–nC_5
Каталитический риформинг
с неподвижным слоем катализатора
с подвижным слоем катализатора
высоко-температурная
низко-температурная
средне-температурная
с неподвижным слоем катализатора
с подвижным слоем катализатора
с шариковым катализатором
с микросферическим катализатором
с реактором с псевдо-ожиженным слоем катализатора
с лифт-реактором
с реактором с ультракоротким временем контакта (MSCC)
на дистиллятном сырье
на остаточном сырье
с максимальным получением бензина
с максимальным получением пропилена

4.1. Каталитический крекинг

Назначение процесса — получение высокооктанового компонента автомобильного бензина и жирных непредельных углеводородных газов из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной перегонки (мазутом). Бензин каталитического крекинга имеет хорошие антидетонационные характеристики. Октановое число бензина с к.к. = 195 °С (по моторному методу) равно 80–85.

Фракции C_3 и C_4 (газы) служат сырьем процесса алкилирования (глава 6), производства МТБЭ и продуктов нефтехимии. Кроме того, каталитический крекинг является вторым процессом после пиролиза, в ходе которого получают в промышленных количествах пропилен, что позволяет отнести каталитический крекинг к процессу двойного назначения — получению высокооктанового компонента бензина или получению пропилена.

4.1.1. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА

Первый промышленный процесс каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора был разработан американским химиком и промышленником Э. Гудри (табл. 4.1). В 1936 г. с его участием была построена первая установка в США. Процесс был периодического дей-

Таблица 4.1. Основные этапы эволюции процесса каталитического крекинга

Процесс	Год	Катализатор
С неподвижным слоем катализатора	1936	Природная глина, активированная кислотой
С движущимся слоем катализатора (TCC)	1941	Синтетический аморфный шариковый алюмосиликатный катализатор
С микросферическим катализатором (FCC)	1942	Тот же, но микросферический
С цеолитсодержащим катализатором (TCC и FCC)	1961–1964	Цеолитсодержащий алюмосиликатный катализатор (ЦАСК)
С лифт-реактором	1971	Тот же катализатор
Введение в процесс промоторов дожига CO и пассиваторов	1974	Тот же катализатор, но со всеми добавками
Каталитический крекинг нефтяных остатков: с двумя регенераторами или двухступенчатым регенератором	1982	Широкопористый, ультрастабильный ЦАСК со всеми добавками
С ультракоротким временем контакта (миллисеконд)	1990	Ультрастабильный ЦАСК со всеми добавками
С получением максимального количества пропилена и двумя лифт-реакторами	2002	Тот же катализатор, но с добавкой ZSM-5
Двойного назначения: с получением максимального количества бензина или пропилена	2008	Тот же катализатор

TCC — termophor catalytic cracking, FCC — fluid catalytic cracking.

1. Перегруппировка атомов в молекуле с перемещением водорода или метильных групп, приводящая к образованию изомерного катиона:

$$R-\overset{-}{C}H-CH_2-CH_3 \rightarrow R-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{+}{C}H_2 \rightarrow R-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C^+}-CH_3$$

2. Взаимодействие с нейтральными молекулами с образованием новых ионов карбония и новых молекул как предельных, так и непредельных:

$$R-\overset{+}{C}H-CH_3 + C_4H_{10} \rightarrow C_4H_9^+ + R-CH_2-CH_3;$$
$$R-\overset{+}{C}H-CH_3 + C_4H_8 \rightarrow C_4H_9^+ + R-CH=CH_2$$

3. Распад карбоний-иона с большим числом углеродных атомов, как правило, происходит по β-связи, считая от заряженного атома углерода. Продукты распада — алкен и карбоний-ион с меньшим числом углеродных атомов:

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH_2-R \rightarrow CH_3-CH=CH_2 + R^+$$

В целом, карбоний-ионный механизм каталитического крекинга можно представить в виде цепных реакций. Зарождение цепи происходит под действием иона водорода катализатора:

$$HA \rightarrow H^+ + A^-,$$

где HA — условное изображение алюмосиликатного катализатора в виде кислоты.

Развитие цепи идет по линии разнообразных превращений ионов карбония и водородного обмена с нейтральными молекулами. Наконец, обрыв цепи происходит в результате реакции между ионом карбония (катион) и анионом алюмосиликата:

$$R-\overset{+}{C}H-CH_3 + A^- \rightarrow R-CH=CH_2 + HA$$

Катализатор затем регенерируют и процесс можно начинать заново, если поверхность катализатора еще сохраняет активность.

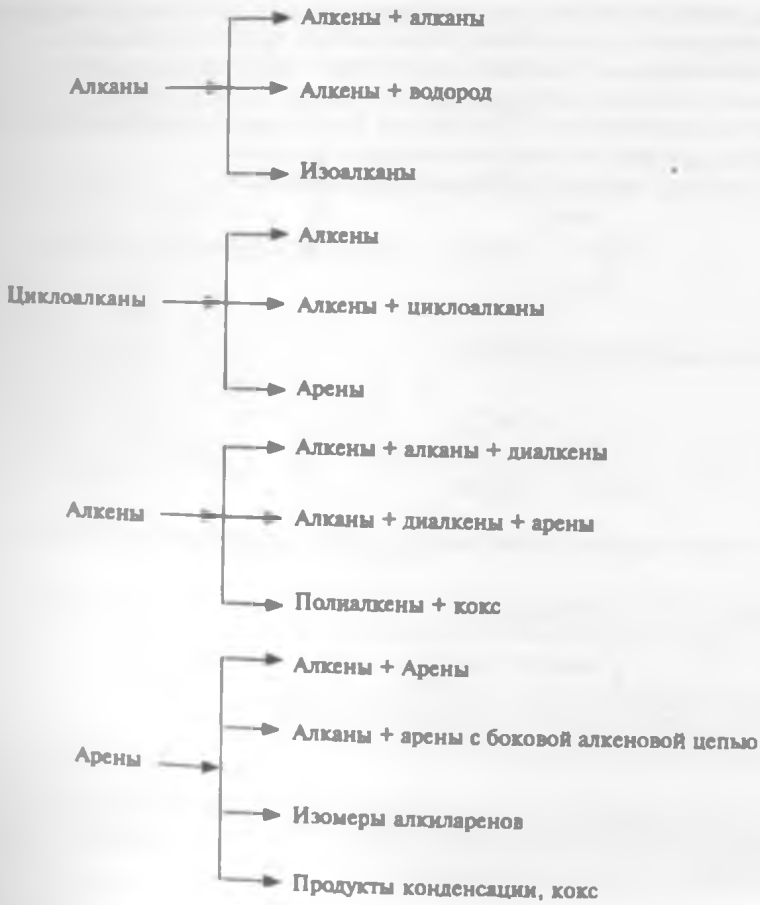
Характерная черта каталитического крекинга — протекание процессов *перераспределения*, или *диспропорционирования, водорода*. В общем виде этот процесс заключается в том, что молекулы, адсорбированные на катализаторе, склонны к потере водорода, т. е. к дегидрированию, что приводит к увеличению ненасыщенности и, как следствие, к более прочной адсорбции молекул сырья на катализаторе. В итоге вновь образовавшиеся непредельные соединения начинают полимеризоваться, превращаясь в конечный продукт процесса — кокс, который необратимо оседает на катализаторе. Кокс постепенно блокирует все активные центры, и катализатор теряет свою активность, т. е. его необходимо регенерировать. Итак, при каталитическом крекинге кокс — это продукт основного каталитического процесса и его накопление на катализаторе неизбежно. При тер-

мическом крекинге кокс накапливается в результате вторичных химических превращений и является продуктом высокотемпературных побочных реакций конденсации, роль которых может быть снижена при изменении параметров процесса.

Диспропорционирование водорода приводит к получению более насыщенных жидких и газообразных продуктов крекинга, чем при термическом крекинге. Водород, теряемый реагирующими молекулами, адсорбированными на катализаторе, насыщает различные осколки молекул и, прежде всего, при гидрировании изомеризованных алкенов. Следовательно, одни органические молекулы теряют водород, а другие за их счет им насыщаются.

При каталитическом крекинге поведение гомологических рядов различных типов соединений имеет свои особенности. Химизм процесса каталитического крекинга представлен на схеме, приведенной ниже.

Алканы. Так же как и при термическом крекинге, алканы распадаются на алкен и алкан меньшей молекулярной массы. Распад происходит



в нескольких местах углеродной цепи, но не на самом ее конце. Выходы метана, этана и этилена незначительны. В газе накапливаются углеводороды C_3–C_4. Скорость распада при этом в десятки раз больше, чем при термическом крекинге.

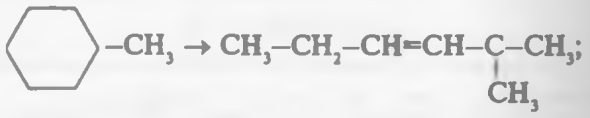
Алканы не попадают в хемосорбированный слой, но и за пределами этого слоя проявляется поверхностная энергия катализатора. В результате в непосредственной близости от поверхности катализатора создается зона повышенной концентрации органических молекул сырья с ослабленными связями С–С, в результате снижается энергия активации их реакций распада.

Алкены. Скорость распада алкенов при каталитическом крекинге в тысячи раз больше, чем при термическом крекинге. Причины этого и механизм превращений уже описаны выше. Помимо распада алкены вступают в реакции полимеризации-деполимеризации, перераспределения водорода, изомеризации, циклизации.

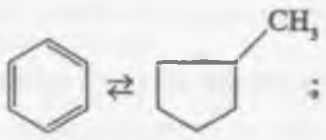
Особенно разнообразны реакции изомеризации, в число которых входят структурная перегруппировка, перемещение двойной связи вдоль цепи, возможна также *цис*- и *транс*-изомерия (расположение заместителей с одной стороны или по разные стороны оси молекулы).

Циклоалканы. Реакции, характерные для крекинга циклоалканов — деалкилирование, дегидрирование, распад кольца, ускоряются в присутствии катализатора в 500—4000 раз. В отличие от термического крекинга заметно развиты перечисленные ниже реакции:

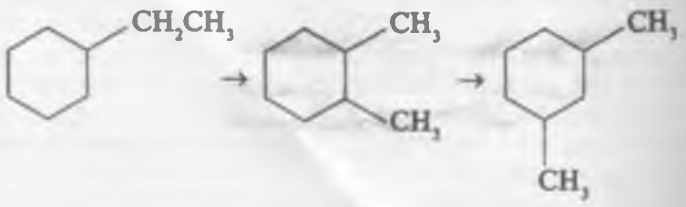
— распад кольца с образованием изоалкенов



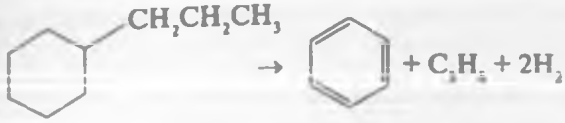
— изомеризация циклов



— перераспределение боковых цепей (миграция заместителей):



Дегидрирование и деалкилирование циклоалканов протекают с перераспределением водорода. В результате в продуктах крекинга накапливаются арены и алканы, например:



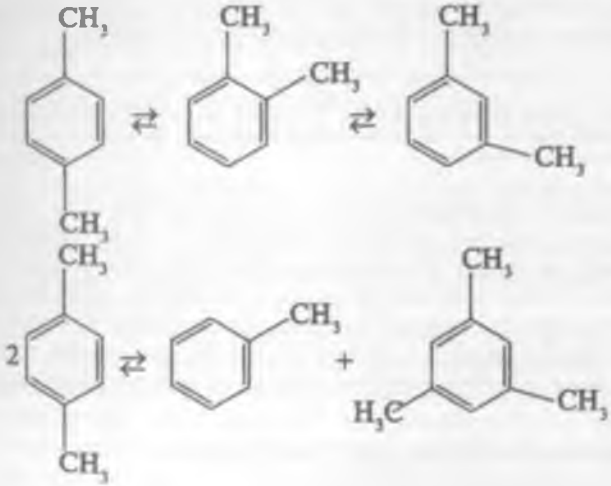
Бициклические циклоалканы в результате децикализации, дегидрирования, деалкилирования и изомеризации дают начало образованию моноциклических аренов, циклогексанов, циклопентанов и алканов.

Для всех реакций распада циклоалканов, так же как и для соединений с открытой цепью, характерно образование молекулярных осколков с числом атомов углерода не ниже C_3.

Арены. Скорость и направление превращений аренов при каталитическом крекинге в большой мере зависит от строения и молекулярной массы крекируемого соединения.

Гомологи бензола преимущественно полностью теряют боковые цепи, что приводит к накоплению бензола. Труднее всего крекировать толуол. По мере увеличения длины боковой цепи и ее разветвления глубина деалкилирования резко возрастает.

Полиметилированные гомологи бензола легко изомеризовать с перераспределением метильных групп. Так, при крекинге *п*-ксилола в продуктах реакции обнаружены толуол, триметилбензол, *м*- и *о*-ксилолы:



В данном случае под каталитическим воздействием алюмосиликата происходят как миграция метильных групп по бензольному кольцу, так и их диспропорционирование. Все эти реакции обратимы.

Конденсированные полициклические углеводороды очень легко адсорбируют на катализаторе и далее их крекируют на нем до кокса. Бензол практически в реакции не вступает и поэтому происходит его накопление в крекинг-бензине.

Особенности механизма каталитического крекинга в сравнении с термическим крекингом резко влияют на состав и свойства получаемых газа и бензина. В газе содержится меньше углеводородов C_1–C_2, но гораздо больше изобутана. Бензины обогащены изоалканами и аренами.

в нескольких местах углеродной цепи, но не на самом ее конце. Выходы метана, этана и этилена незначительны. В газе накапливаются углеводороды C_3–C_4. Скорость распада при этом в десятки раз больше, чем при термическом крекинге.

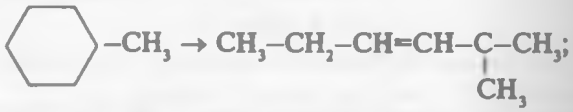
Алканы не попадают в хемосорбированный слой, но и за пределами этого слоя проявляется поверхностная энергия катализатора. В результате в непосредственной близости от поверхности катализатора создается зона повышенной концентрации органических молекул сырья с ослабленными связями С–С, в результате снижается энергия активации их реакций распада.

Алкены. Скорость распада алкенов при каталитическом крекинге в тысячи раз больше, чем при термическом крекинге. Причины этого и механизм превращений уже описаны выше. Помимо распада алкены вступают в реакции полимеризации-деполимеризации, перераспределения водорода, изомеризации, циклизации.

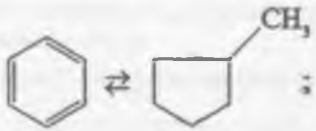
Особенно разнообразны реакции изомеризации, в число которых входят структурная перегруппировка, перемещение двойной связи вдоль цепи, возможна также *цис*- и *транс*-изомерия (расположение заместителей с одной стороны или по разные стороны оси молекулы).

Циклоалканы. Реакции, характерные для крекинга циклоалканов – деалкилирование, дегидрирование, распад кольца, ускоряются в присутствии катализатора в 500–4000 раз. В отличие от термического крекинга заметно развиты перечисленные ниже реакции:

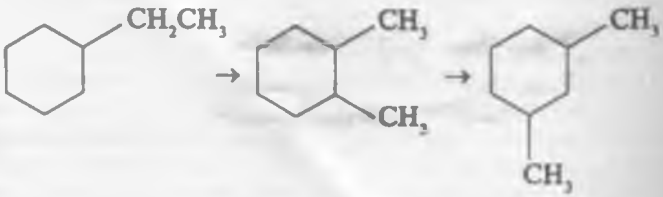
— распад кольца с образованием изоалкенов



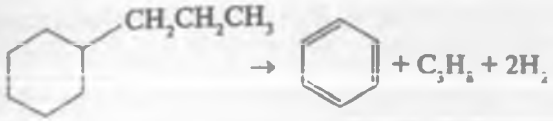
— изомеризация циклов



— перераспределение боковых цепей (миграция заместителей):



Дегидрирование и деалкилирование циклоалканов протекают с перераспределением водорода. В результате в продуктах крекинга накапливаются арены и алканы, например:



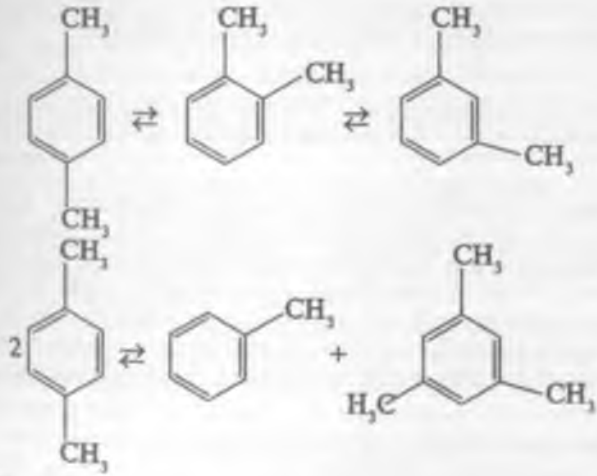
Бициклические циклоалканы в результате децикли́зации, дегидрирования, деалкилирования и изомеризации дают начало образованию моноциклических аренов, циклогексанов, циклопентанов и алканов.

Для всех реакций распада циклоалканов, так же как и для соединений с открытой цепью, характерно образование молекулярных осколков с числом атомов углерода не ниже C_3.

Арены. Скорость и направление превращений аренов при каталитическом крекинге в большой мере зависит от строения и молекулярной массы крекируемого соединения.

Гомологи бензола преимущественно полностью теряют боковые цепи, что приводит к накоплению бензола. Труднее всего крекировать толуол. По мере увеличения длины боковой цепи и ее разветвления глубина деалкилирования резко возрастает.

Полиметилированные гомологи бензола легко изомеризовать с перераспределением метильных групп. Так, при крекинге *п*-ксилола в продуктах реакции обнаружены толуол, триметилбензол, *м*- и *о*-ксилолы:



В данном случае под каталитическим воздействием алюмосиликата происходят как миграция метильных групп по бензольному кольцу, так и их диспропорционирование. Все эти реакции обратимы.

Конденсированные полициклические углеводороды очень легко адсорбируют на катализаторе и далее их крекируют на нем до кокса. Бензол практически в реакции не вступает и поэтому происходит его накопление в крекинг-бензине.

Особенности механизма каталитического крекинга в сравнении с термическим крекингом резко влияют на состав и свойства получаемых газа и бензина. В газе содержится меньше углеводородов C_1–C_2, но гораздо больше изобутана. Бензины обогащены изоалканами и аренами.

Реакции каталитического крекинга протекают на границе твердой (катализатор), паровой и жидкой фаз (сырье), т. е. этот процесс — типичный пример гетерогенного катализа. В зависимости от режима процесса, качества сырья и дисперсности катализатора роль диффузионных, абсорбционных и кинетических процессов различна.

Известно, что скорость такого процесса в целом определяет скорость наиболее медленной стадии. При высоких температурах, когда скорость реакции на поверхности катализатора значительна, процесс идет в диффузионной области, так как итоговую скорость его определяет интенсивность поступления свежих порций сырья к внутренней поверхности катализатора. Снижение температуры изменяет скорость химической реакции в большей степени, чем диффузия, поэтому существует область температур, где скорости диффузии и химических реакций сопоставимы; эту область относят к переходной. И, наконец, при умеренных температурах крекинга результат будет обусловлен кинетикой реакций, т. е. процесс протекает в кинетической области. В соответствии с вышесказанным, в зависимости от области, в которой протекает каталитический крекинг, для его интенсификации следует либо повышать температуру, либо форсировать подачу сырья к поверхности катализатора.

Как известно, решающее значение для скорости превращения сырья имеют диффузионные и адсорбционные факторы. Кинетику каталитического крекинга описывают реакцией первого порядка:

$$v_0 x = -\beta v_0 \ln(1 - x) - \alpha,$$

где v_0 — скорость подачи сырья в реактор; x — глубина превращения сырья (выход бензина, газа, дизельных фракций и кокса); α — кинетический коэффициент, пропорциональный константе скорости крекинга; β — коэффициент.

Построив по экспериментальным точкам график в координатах $v_0 x - v_0 \ln(1 - x)$, можно получить константу α, характеризующую видимую кинетику процесса. Кинетический коэффициент α зависит от вида катализатора (цеолит или аморфный алюмосиликат), от молекулярной массы сырья, степени измельчения катализатора и температуры. Определив положение прямых для данного интервала температур, можно рассчитать энергию активации и соответственно установить область протекания процесса.

4.1.3. СЫРЬЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

На первых установках каталитического крекинга в качестве сырья использовали керосиногазойлевые фракции 200–350 °С. В дальнейшем использовали более тяжелое сырье, в настоящее время используют вакуумный дистиллят (газойль) широкого фракционного состава 350–500 °С. В ряде случаев в сырье крекинга вовлекают газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, деасфальтизаты, полупродукты масляного производства и др. На некоторых современных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей с температурой конца кипения 540–580 °С. Их средняя молекулярная масса приблизительно в 1,5 раза выше, чем у легких видов сырья. На специально спроектированных установках каталитическому крекингу подвергают уже и остаточные

сырье: мазуты или их смеси с дистиллятным сырьем без или после предварительного облагораживания гидроочисткой, деасфальтизацией или деметаллизацией.

В настоящее время уже около 45 % от общего числа установок каталитического крекинга в Европе и на Ближнем Востоке перерабатывают как сырьевой компонент остаточное сырье.

По сравнению с вакуумным прямогонным газойлем в случае остаточных компонентов характерны следующие показатели:

— более высокая температура выкипания (лишь частично испаряются при 560 °С);

— повышенное содержание полиядерных нафтеновых и ароматических соединений, смол и асфальтенов, солей металлов (V, Ni, Fe, Na), серо- и азотсодержащих компонентов;

— высокая коксуемость.

Однако в будущем расширение сырьевых ресурсов за счет вовлечения в переработку нефтяных остатков вызывает появление целого ряда проблем:

— отравление катализатора солями тяжелых металлов, приводящее к усиленному коксообразованию;

— рост температуры в регенераторе;

— увеличение выбросов оксидов серы, азота и др.

Решение указанных проблем возможно благодаря созданию новых катализаторов и добавок к ним, придающих устойчивость к дезактивированию, разработке новых конструкций регенераторов, позволяющих работать при повышенных температурах (до 800 °С), а также в результате подготовки сырья.

При утяжелении фракционного состава в вакуумных газойлях и, тем более, в мазутах увеличивается содержание САВ, серо-, азотсодержащих и металлорганических соединений. Увеличение содержания в тяжелых видах сырья вредных примесей вызывает снижение показателей крекинга и ухудшает условия работы катализатора.

Переработка сырья с содержанием сернистых соединений более 0,3–0,5 % (мас.) ведет к получению высокосернистых топлив, что способствует загрязнению воздушного бассейна. Присутствие в сырье сернистых соединений (например, типа тиофена) увеличивает выход сероводорода в крекинг-газе и их концентрацию в бензине и газойлях, что требует последующей их гидроочистки, а также приводит к увеличению содержания соединений серы на закоксованном катализаторе. Выжиг кокса во время регенерации катализатора связан с выделением в атмосферу с дымовыми газами оксидов серы SO_2 и SO_3. Поэтому для снижения выбросов оксидов серы в атмосферу и уменьшения коррозии оборудования при использовании получаемых сернистых топлив проводят предварительную подготовку сырья крекинга.

Особое внимание при дезактивации катализатора следует обратить на азотистые соединения, содержание которых в вакуумном газойле достигает 0,2 % (мас.). Отрицательное влияние соединений, содержащих азот, связано с их необратимой хемосорбцией на катализаторах вследствие ярко выраженных электронодонорных свойств, а также с высокой химической

устойчивостью, что делает активную поверхность катализатора недоступной для реагирующих молекул. Отметим, что в образующихся азотистых комплексах содержится основная масса металлорганических соединений, которые после регенерации остаются в порах катализатора в виде оксидов металлов. Это вызывает дезактивацию катализатора, способствует увеличению его дегидрогенизационных свойств, т. е. повышению выхода газа (в том числе водорода), олефинов и кокса. Одновременно снижается выход бензина. Наряду со снижением активности и селективности присутствие металлорганических соединений способствует механическому разрушению катализатора. Поэтому весьма важно контролировать содержание азотистых соединений в сырье и при необходимости снижать его путем гидроочистки.

Утяжеление фракционного состава сырья крекинга ведет к увеличению содержания в нем органических соединений ванадия и никеля. Так, в газойлях их концентрация достигает 1 г/т, а в мазутах — до 170 г/т. Если содержание металлорганических соединений на катализаторах при переработке газойлей не превышает 1000 г/т, то при крекинге мазутов оно доходит до 10000–30000 г/т. Установлено, что отравляющее действие соединений никеля на катализатор крекинга в 4 раза сильнее действия соединений ванадия. Для расчетов отравляющего действия металлосодержащих соединений на катализатор часто используют значение никелевого эквивалента: НИЭ = (V + 4 Ni) г/т. Механизмы действия на катализатор соединений никеля и ванадия различны. Соединения никеля отравляют активные центры катализатора. Соединения ванадия действуют на катализатор по другому механизму. В процессе крекинга они адсорбируются вместе с образующимся коксом на катализаторе. При выжиге кокса в регенераторе эти соединения ванадия в присутствии водяного пара образуют кислоты, разрушающие кристаллическую структуру цеолитов, которые переходят в аморфные алюмосиликаты. Степень такого разрушения зависит от температуры, парциального давления водяного пара и окислительно-восстановительного характера среды.

Адсорбированные соединения металлов проникают вглубь частиц катализатора на 30–40 мкм. При переработке остаточного сырья на установках с движущимся слоем шарикового катализатора с частицами размером 2–5 мм металлорганические соединения находятся в поверхностном, истираемом слое и не оказывают вредного влияния на работу катализатора. На установках крекинга с микросферическим катализатором, имеющим размер основной рабочей фракции 70–80 мкм, проблема удаления металлорганических соединений из сырья приобретает первостепенное значение.

Снижение концентрации соединений металлов на циркулирующем катализаторе в результате его подпитки свежим неэкономично при исходной их концентрации в сырье более 25 г/т. Так, при крекинге сырья, содержащего 50 г/т металлов, на установке производительностью 7950 м^3/сут расход свежего катализатора составил бы 36 т/сут при содержании соединений металлов на циркулирующем катализаторе 1 % (мас.). Для предотвращения отравления катализатора металлосодержащими компонентами сырья на стадии его подготовки используют различные процессы: пред-

варительную деметаллизацию сырья или непрерывную деметаллизацию части циркулирующего в системе крекинга катализатора, введение добавок, пассивирующих отравляющее действие солей металлов на катализатор, и др.

При переработке остаточного сырья в порах катализатора происходит адсорбция неудаленных на предыдущих стадиях его переработки минеральных солей и механических примесей. Такая проблема не возникала при переработке легких и вакуумных газойлей. В связи с этим в тяжелом сырье крекинга содержание хлоридов должно быть ограничено до 5–10 г/т, необходимо также отсутствие механических примесей.

При каталитическом крекинге мазута по сравнению с крекингом вакуумного газойля повышается выход кокса и одновременно снижаются выход целевого продукта, селективность процесса, увеличиваются необходимые объемы регенератора и трудности утилизации теплоты сгорания кокса. Выход кокса при каталитическом крекинге в первую очередь зависит от химического состава сырья. Переход к переработке более тяжелого сырья связан с увеличением в сырье доли компонентов, обедненных водородом: ароматических и особенно полициклических соединений, асфальтенов и смол, способствующих высокому выходу кокса. Эти группы соединений экранируют активные центры катализатора коксовыми отложениями уже в первые секунды процесса. При сопоставлении показателей крекинга трех видов сырья (ароматического, нафтенового и парафинового) установлено, что увеличение содержания ароматических компонентов в сырье способствует повышению выхода кокса, газа и снижению выхода бензина (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Показатели крекинга сырья нафтенового, парафинового и ароматического основания (цеолитсодержащий катализатор, 538 °С)

Продукты крекинга	Выход продуктов, % (об.), при крекинге сырья		
	парафинового	нафтенового	ароматического
Сухой газ (C_1–C_2 + H_2)	2,6	3,2	3,4
Сжиженный газ (C_3 – C_4)	34,5	27,5	24,3
Бензин (C_5–221 °С)	73	70	54,2
Легкий газойль	5	10	20
Тяжелый газойль	2	5	10
Кокс	4,8	5,4	6,3

Высококипящие фракции остаточного сырья не полностью испаряются при температурах крекинга 490–530 °С, что вызывает повышенный выхода кокса при их переработке.

Исследования на опытных и демонстрационных установках переработки остаточных видов сырья позволили сформулировать требования к остаточному сырью для переработки на установках каталитического крекинга. Классификация мазутов для переработки (данные фирмы *UOP*) приведена в табл. 4.3.

Усовершенствование технологии процесса позволяет устранить образование кокса, связанное, кроме того, с неполной отпаркой органических соединений от катализатора. Снижение количества металлосодержащих соединений и САВ при подготовке сырья (глава 2) способствует сокраще-

Таблица 4.3. Классификация мазутов

Тип мазута	Плотность, г/см³	Содержание металлосодержащих веществ, мг/кг	Коксуемость по Конрадсону, % (мас.)
I	< 0,934	15	4
II	0,934–0,966	15–80	4–10
III	> 0,966	> 80	> 10

нию выхода кокса и увеличению селективности основного физико-химического процесса.

Процессы подготовки сырья каталитического крекинга без использования водорода рассмотрены в главе 2, с использованием водорода будут рассмотрены в главе 5. В первом случае это процессы деасфальтизации и адсорбционно-каталитической очистки (ART), во втором случае — гидроочистка и гидрокрекинг. Наиболее распространенный процесс подготовки сырья — гидроочистка или легкий гидрокрекинг. Деасфальтизат также нуждается в дальнейшей гидроочистке.

Технология ART (*Asphalt Residual Treating*) разработана американскими фирмами *Engelhard* и *M. W. Kellog* для стадии подготовки остаточного сырья с целью его дальнейшей переработки на установках каталитического крекинга и гидрокрекинга.

В ходе процесса ART происходит селективное испарение части тяжелого сырья и удаление из него таких нежелательных примесей, как металлорганические, серо- и азотсодержащие компоненты, асфальтены и др.

Технология практически идентична технологии каталитического крекинга, при котором в качестве катализатора используют разновидность каолина, обладающего хорошим сродством к асфальтенам и металлам. Содержание соединений ванадия и никеля на каолине может достигать 30000 мг/кг.

Технология ART — это процесс декарбонизации и деметаллизации сырья в псевдоожиженном слое каолина. Его осуществляют при давлении 0,1–0,2 МПа и температуре 450–550 °С.

Степень очистки (в %) на установке ART для мазута тяжелой аравийской нефти: обессеривание — 30–50, деазотирование — 35–50, снижение коксуемости — 65–75, удаление металлов — до 95. Выход сырья для процесса каталитического крекинга после проведения процесса ART составляет не более 70 % (мас.).

4.1.4. КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

На установках каталитического крекинга сегодня используют цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы, в которые введены различные оксиды металлов, улучшающие их свойства.

Формула катализатора крекинга $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где n — валентность катиона металла, x — мольное отношение содержания оксида кремния к содержанию оксида алюминия (Al_2O_3/SiO_2), y — число молей воды. Катализатор состоит из кристаллического (цеолита) и аморф-

ного алюмосиликата. Содержание цеолита варьируют от 15 до 25 % (мас.), аморфного алюмосиликата — от 75 до 85 % (мас.).

Активность катализатора крекинга определяют выходом целевого продукта — высокооктановой бензиновой фракции. Под селективностью же катализатора понимают отношение выхода этой фракции к глубине превращения сырья.

4.1.4.1. РОЛЬ ЦЕОЛИТА И АМОРФНОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЫ

Цеолитами называют природные и искусственные кристаллические алюмосиликаты, обладающие чрезвычайно тонкопористой структурой. Они представляют собой водные алюмосиликаты натрия, кальция и других металлов, т. е. это соли алюмокремниевых кислот. Все цеолиты имеют кристаллическое строение с четко выраженной структурой. Их общее свойство — наличие мельчайших полостей, сообщающихся между собой через "окна" (поры). Количество полостей в кристалле цеолита очень велико, их общий объем может достигать половины всего объема кристалла. Именно благодаря этому обезвоженные цеолиты являются прекрасными адсорбентами. Но в отличие от других адсорбентов (активный уголь, силикагель, оксид алюминия и др.) размер пор у цеолитов очень мал и все они имеют одинаковый диаметр. Для разных типов синтетических цеолитов размер пор колеблется от 0,3 до 1,3 нм, т. е. поры цеолита имеют размеры молекул веществ, вступающих в реакции крекинга. Благодаря этому цеолиты обладают как бы просеивающими, сепарационными свойствами, т. е. могут пропускать в полости кристалла и адсорбировать только молекулы строго определенного размера, не превышающие диаметра пор данного цеолита. Поэтому они получили также название молекулярных сит. Синтетические цеолиты выпускают трех типов: A, X, Y. Тип A имеет поры 0,3–0,5 нм и применяется для осушки и очистки углеводородных газов от диоксида углерода и сероводорода, а также для адсорбции и отделения нормальных алканов из их смеси с углеводородами других классов. Тип X имеет размер пор 0,8–1,3 нм, а тип Y — 0,8–0,9 нм. Цеолит Y наиболее широко используют в производстве катализаторов крекинга.

В процессе приготовления катализаторов крекинга сначала в кристаллизаторе получают цеолит, который вводят в аморфную алюмосиликатную матрицу. Оптимальное содержание цеолита (как правило, ультрастабильного цеолита типа Y) в катализаторе крекинга определяют исходя из его активности. Если содержание цеолита меньше 15 % (мас.), то снижается общая активность катализатора по выходу бензина. Если увеличивать содержание цеолита более 25 % (мас.), то его активность также падает, так как цеолит способствует разрыву C–C связи и все большее количество углеводородных молекул бензина крекируют до газа.

В современных катализаторах алюмосиликатная аморфная фаза играет только роль матрицы, закрепляя частицы цеолита в своей структуре и создавая активную докристаллическую фазу. Присутствие цеолита определяет плотность и активность катализатора крекинга.

4.1.4.2. ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

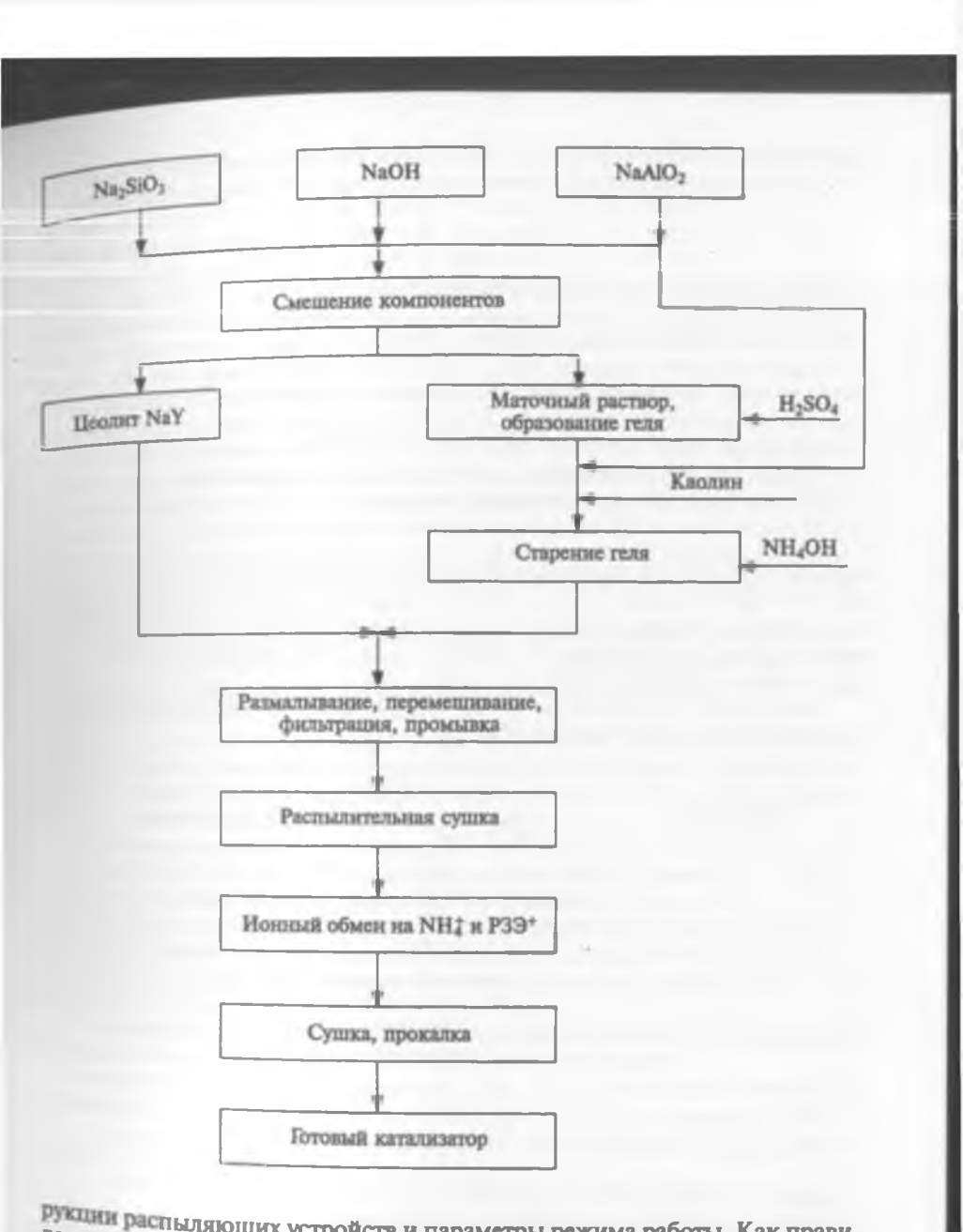
Катализаторы крекинга подразделяют на шариковые и микросферические. Шариковыми называют такие катализаторы, которые изготавливают в виде сфер диаметром от 2 до 5 мм. Если диаметр шариков существенно меньше (от 50 до 100 мкм), то такие катализаторы называют микросферическими.

На протяжении всей истории развития процесса каталитического крекинга эти катализаторы конкурировали между собой. Под каждый из них разработаны технологии и построены типовые установки. Главное различие этих технологий — во взаимодействии поверхности катализатора с сырьем. В последних технологических разработках микросферический катализатор стал более эффективен, чем шариковый, и практически вытеснил последний с НПЗ (работают только старые установки, вырабатывающие свой ресурс).

Технологии приготовления шарикового и микросферического катализаторов различны. Изменилась также технология приготовления катализаторов после открытия цеолита и введения его в аморфную алюмосиликатную матрицу.

Существуют две технологии приготовления катализаторов крекинга: гелевая и золевая. Для приготовления катализатора в первом случае водный раствор цеолитсодержащего алюмосиликата по каплям определенных размеров подают в масло, образовывается гелевый раствор — шарики диаметром 2–5 мм, которые далее формуются, отфильтровываются, размалываются в специальных мельницах (в случае получения микросферы, для шариковых катализаторов этот процесс отсутствует), затем идет сушка и прокалка катализатора. В случае золевой технологии приготовления катализатора отсутствует стадия образования гелевого раствора в масле — водный раствор цеолитсодержащего алюмосиликата сразу подают в распылительную сушку и получают микросферический катализатор. Золевая технология позволяет получать более активный катализатор, в настоящее время она вытесняет гелевую технологию. По золевой технологии можно получить только микросферический катализатор.

Принципиальная блок-схема производства цеолитсодержащих катализаторов по гелевой технологии приведена ниже. По этой схеме в кристаллизаторе производят цеолит NaY из смеси щелочи NaOH, силиката и алюмината натрия. Из маточного раствора после отделения кристаллов цеолита формируют гель матрицы путем добавления серной кислоты, которая снижает pH с 12,0 до 10,5. Далее добавляют каолин и раствор алюмината натрия для поддержания концентрации алюминия в матрице в диапазоне 30–40 % (мас.), pH среды при этом снижают до 4,1. Затем гель подвергают старению, после чего с помощью раствора NH_4OH повышают pH среды с 4,1 до 7,5. К полученной суспензии добавляют рассчитанное количество цеолита NaY, смесь размалывают в специальных мельницах, перемешивают, фильтруют на барабанном вакуумном фильтре, осадок промывают водой и направляют на распылительную сушку. На этой стадии происходит формование частиц, определяющее механическую прочность гранул катализатора. Установки для распылительной сушки имеют различную производительность, формы, размеры, конст-



рукции распыляющих устройств и параметры режима работы. Как правило, распыление катализаторной суспензии происходит в камерах, нагретых до 450 °С и выше. Повышение температуры на выходе из камеры повышает плотность и прочность гранул катализатора. После распылительной сушки проводят ионный обмен с целью удаления ионов натрия, которые деактивируют (рис. 4.2) катализатор.

Ионы натрия заменяют ионами алюминия и для повышения активности и стабильности — ионами редкоземельных элементов РЗЭ [до 2,3 % (мас.)].

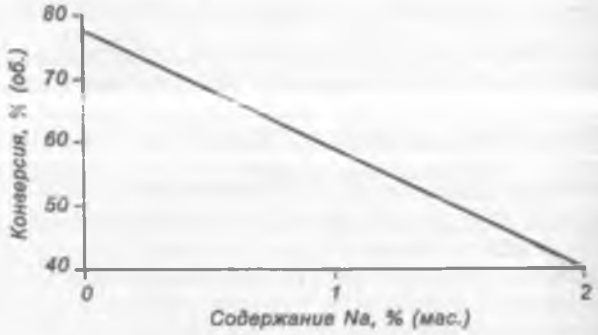


Рис. 4.2. Зависимость активности цеолитсодержащего катализатора от содержания натрия

В связи с резким ростом цен на РЗЭ ряд компаний снизили их содержание в катализаторах до 0,8–1,2 % (мас.) или вообще отказались от их использования. После ионного обмена проводят сушку, а затем прокалку катализатора при температуре 400–550 °С в токе воздуха в течение 2 ч с получением свежих образцов.

Блок-схема производства цеолитсодержащих катализаторов по золевой технологии представлена ниже.

На стадии распылительной сушки смешивают исходные компоненты катализатора: цеолит NaY, каолиновую глину и связующий компонент — раствор алюмосиликат-хлоргидроля. Сушку распылением проводят при температуре входящих газов 300–400 °С, а выходящих — 100–200 °С. После распыления влажность частиц катализатора размером до 150 мкм снижают до 10–30 % (мас.). Полученные микросферические гранулы катализатора прокаливают при 400–550 °С в течение 0,5–2,0 ч. При прокаливании алюмосиликат-хлоргидроль обеспечивает прочную связь в структуре через атом алюминия. При этом ионы натрия, присутствующие в цеолите, мигрируют в доступные для дальнейшего ионного обмена полости, что облегчает проведение дальнейших стадий обработки и модификации катализатора. Ионный обмен, необходимый для снижения содержания натрия до уровня не более 0,2–0,5 % (мас.), осуществляют водными растворами солей аммония и хлоридами редкоземельных элементов (РЗЭ). Снижение содержания натрия и замена его на ионы РЗЭ способствует повышению активности и стабильности катализатора. Изучение строения и свойств цеолитсодержащего катализатора показало, что он обладает явно выраженной кислотностью.

Смеси безводных оксидов кремния и алюминия малоактивны. Следовательно, катализаторами следует считать только гидратированные алюмосиликаты. Отметим, что вода удерживается в катализаторе даже при нагреве его до 700 °С.

Изменения в качестве сырья процесса каталитического крекинга, необходимость в повышении выхода и качества бензиновых фракций привели к созданию микросферических цеолитсодержащих катализаторов, для которых характерны следующие показатели:

— высокая насыпная плотность (800–1000 кг/м^3);

— прочность на истирание (индекс прочности по Девисону 2–8 %);

— однородный гранулометрический состав и др.

К их числу можно отнести катализаторы серии Super и серии DA фирмы *Grace-Davison Chemical*, серии XL фирмы *Crosfield*, серии US/DS фирмы *Engelhard*, серии MZ фирмы *Albemarle Corporation*, серии КМЦ "Газпромнефть" и др.

Указанные катализаторы при каталитическом крекинге традиционного вакуумного газойля (фракция 350–500 °С) обеспечивают:

— выход 50–54 % (мас.) бензина с МОЧ = 80–84 и ИОЧ = 90–94 и выход 20–24 % (мас.) легкого газойля при конверсии сырья 65–70 %;

— высокую термопаровую стабильность при температурах регенерации 680–730 °С;

— стойкость к отравляющему воздействию тяжелых металлов в сырье, не снижая уровень активности и селективности до отложения на поверхности оксидов металлов в концентрации 4000–5000 ppm (млн$^{-1}$);

— высокую механическую прочность и однородный гранулометрический состав, чтобы обеспечить хорошие условия циркуляции в системе и низкий расход катализатора — 0,1–0,5 кг/т перерабатываемого сырья.

Дальнейшее совершенствование коксоселективных и металлостойких катализаторов стало возможным благодаря использованию новых ультрастабильных цеолитов с низкой активностью в реакции переноса водо-

рода, созданию новых широкопористых (> 50,0 нм) с низкой удельной поверхностью матриц (30–50 м²/г) и введению в композицию специальных "ловушек" тяжелых металлов. Высокая селективность по коксу (отношение выхода бензина к выходу кокса) достигается в результате резкого снижения отравляющего действия никеля за счет достаточно высокого содержания SiO_2 в катализаторах.

При регенерации закоксованного катализатора в регенераторе протекают следующие основные реакции (все экзотермические):

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO;\ C + O_2 \rightarrow CO_2;\ 2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2;\ 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Скорость окисления кокса заметно возрастает при увеличении содержания в нем водорода, обладающего большей реакционной способностью. Наименьшую скорость окисления имеют сернистые соединения. Поэтому их содержание в остаточном коксе на катализаторе, выходящем из регенератора, в 1,2–3,0 раза больше, чем на закоксованном катализаторе, выходящем из реактора.

Регенерация микросферического цеолитсодержащего катализатора в псевдоожиженном слое при температурах до 650 °С протекает в кинетической области, при 650–670 °С — в переходной области и при температурах выше 670 °С — в диффузионной области.

Скорость окисления кокса существенно зависит от его содержания на катализаторе.

Повышение температуры регенерации позволяет не только снизить содержание кокса на катализаторе в процессе регенерации, но и уменьшить количество катализатора в регенераторе, что очень важно, так как уменьшение продолжительности пребывания катализатора в зоне высокой температуры создает благоприятные условия для снижения его дезактивации. Повышение степени регенерации катализатора обеспечивается также секционированием реакционной зоны. Для обеспечения максимальной активности цеолитсодержащего катализатора необходимо, чтобы остаточное содержание кокса на катализаторе не превышало 0,05 % (мас.).

Лидерами по продажам катализаторов крекинга являются три компании: *Grace Co. Davison* (США), *BASF* (Германия) и *Albemarle Corporation* (США). В России катализаторы каталитического крекинга, которые могут конкурировать с лучшими зарубежными образцами, производят в г. Омске ("Газпромнефть") и в г. Ишимбае.

В табл. 4.4 представлены характеристики катализаторов ведущих зарубежных и российских производителей. Отметим в лучших образцах высокое содержание оксида алюминия, приблизительно одинаковые показатели выхода бензина и значений октанового числа. Успех того или иного катализатора в промышленности зависит как от его свойств, так и хорошо направленной маркетинговой работы и предоставляемого сервиса.

Таблица 4.4. Сравнительные характеристики катализаторов крекинга российского и зарубежного производства

Показатель	Brilliant (*Grace Davison*)	LS-60P (*Engelhard*, BASF)	КЦМ-99 ("Газпромнефть")	Cobra 44 (*Albermarle*)
Выход бензина, % (мас.)	52–53	52–53	52–52,5	52–53
Октановое число бензина:				
ИОЧ	90,5	92,0	92,0	1,5
МОЧ	79,5	81,0	80,5	80,5
Выход кокса, % (мас.)	4,6–4,8	4,2–4,5	4,4–4,5	4,4–4,5
Расход катализатора, кг/т сырья	0,35	0,25 – 0,4	0,4	0,4
Химический состав, % (мас.):				
оксид натрия	0,2 – 0,25	0,2 – 0,25	0,35 – 0,45	0,3 – 0,35
оксид алюминия	48	46	32	45
оксиды РЗЭ*	2,2	1,8	2,5	1,8
Содержание цеолита, % (мас.)	22	22	17	22
Насыпная плотность, кг/м^3	780	920	720	760
Средний размер частиц, мкм	71	72	72	72

*РЗЭ — редкоземельные элементы.

4.1.4.3. ДОБАВКИ В КАТАЛИЗАТОР КРЕКИНГА

Для улучшения активности, стабильности и экологических свойств катализатора в него вводят различные добавки, которые можно классифицировать следующим образом:

Добавки, повышающие стабильность катализатора, — это такие добавки, которые позволяют сохранить выход высокооктановой бензиновой фракции на стандартной установке после обработки катализатора водяным паром в течение 6 ч при температуре 750 °С. Условия лабораторного испытания примерно соответствуют активности промышленного равновесного катализатора, который проработал на технологической установке в течение нескольких месяцев.

Катализатор с течением времени изменяет свою пористую структуру, что приводит к снижению его активности. Идет механическое истирание частиц катализатора, их спекание и постепенное отравление активных центров металлами, содержащимися в сырье и продуктах коррозии.

Поэтому на промышленных установках осуществляется непрерывная и периодическая замена катализатора на свежий из расчета 0,2–1,5 кг на 1 т сырья в зависимости от типа установки.

Кроме того, в состав цеолитсодержащего катализатора за счет ионного обмена вместо натрия вводят ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) в количестве 1,0–2,5 % (мас.), которые являются добавкой, повышающей стабильность катализатора.

В катализатор также вводят *добавку, повышающую октановое число бензина*. Она состоит из цеолита ZSM-5, введение которого в количестве 2–4 % (мас.) позволяет увеличить октановое число на 1–3 пункта за счет повышения доли олефиновых углеводородов. Однако при этом происходит снижение выхода бензина на 1–4 % (мас.).

К экологическим добавкам в катализатор относят *добавки, снижающие содержание* CO, SO_x *и* NO_x *в дымовых газах крекинга*.

Промотор дожига CO (добавка, снижающая содержание CO) применяют как твердую добавку в катализатор (0,01–0,03 % (мас.) Pt на Al_2O_3) или вводят в состав катализатора в процессе ионного обмена на ионы платины. Промотор полностью окисляет CO в регенераторе в плотной фазе при температурах ниже 700 °С, не позволяя подниматься CO в верхнюю часть катализатора, в циклоны, что без промотора ранее происходило и обусловливало высокую температуру в куполе регенератора, "прогар" оборудования и необратимую дезактивацию катализатора. Промотор CO позволяет полностью исключить выбросы CO в атмосферу, снизить температуру верха регенератора, содержание остаточного кокса в катализаторе до 0,03 % (мас.), на 2–4 % (мас.) увеличить выход светлых нефтепродуктов за счет повышения температуры в плотной фазе регенератора, снизить температуру нагрева сырья с 250 до 120 °С (уменьшить энергоемкость процесса).

Из изученных соединений металлов в составе промотора наиболее эффективна платина.

По сравнительной эффективности (CO_2/CO в газах регенерации) эти металлы-окислители располагают в ряд (в скобках приведено увеличение соотношения CO_2/CO по сравнению с этим соотношением без введения промотора):

$$Pt(47{,}0) > Ir(19{,}0) > Pd = Rh(4{,}0) > Ru(1{,}6) > Os(1{,}5) > Re(1{,}1).$$

В качестве носителей в промоторе используют оксиды алюминия, кремния, титана, цинка, магния, их смеси, глины, аморфные и кристаллические алюмосиликаты. Носитель должен обладать определенными физико-химическими характеристиками (содержать минимальное количество примесей (Na_2O, Fe_2O_3), иметь удельную поверхность 50–100 $м^2/г$) и по фракционному составу, насыпной плотности и прочности быть близок к катализатору крекинга.

Окислительную активность промотор проявляет сразу же после его загрузки в реактор; полного окисления CO в "кипящем" слое достигают уже через 8–10 мин после поступления промотора в систему. Снижение содержания CO сопровождает повышение температуры "кипящего" слоя

в регенераторе с 620–630 до 670–690 °С. Температура в отстойной зоне регенератора становится на 30–70 °С ниже, чем в "кипящем" слое, что свидетельствует об отсутствии термического дожига CO. Пусковая загрузка промотора (0,04 % от массы циркулирующего катализатора) обеспечивает полное окисление CO в течение суток.

При каталитическом крекинге сырья с высоким содержанием серы и азота возникает проблема улавливания из дымовых газов оксидов серы SO_x и азота NO_x. Содержание сернистых соединений в коксе может меняться от 0,4 до 4,4 % (мас.). В среднем около 5 % (мас.) сернистых компонентов переходит из сырья в коксовые отложения, и их выбрасывают с дымовыми газами регенерации катализатора в виде SO_x. Чем больше сернистых соединений в сырье, тем больше их и в коксе.

Введение добавок, снижающих содержание SO_x и NO_x в дымовых газах — это наиболее экономичный способ очистки дымовых газов от SO_x и NO_x. Ряд оксидов металлов (например, Al_2O_3, MgO, CaO) образуют с SO_x стойкие сульфаты и нитраты, которые в реакторе восстанавливают до исходного оксида металла, сероводорода и аммиака. Сероводород и аммиак отводят из реактора с продуктами реакции, отбирают с сухим газом и выделяют затем на установке этаноламиновой очистки. Оксиды металлов с катализатором снова возвращают в регенератор. Связыванию SO_x и NO_x в регенераторе способствуют относительно невысокая температура 660–670 °С, полный дожиг CO при введении промотора, избыток кислорода и невысокая закоксованность катализатора. Высокие температуры, характерные для современных регенераторов, снижают эффективность связывания SO_x и NO_x. Указанные добавки выпускают фирмы *Chevron*, *Arco*, *Engelhard*, *Grace Davison*. Добавки вводят в количестве от 2 до 10 % (мас.) на загрузку катализатора в системе. Они стабильны при температурах 704–731 °С и позволяют снизить содержание SO_x и NO_x в дымовых газах на 40–80 %.

Добавки, пассивирующие отравляющее действие металлов на катализатор. Соединения никеля, присутствующие в сырье, отравляют активные центры катализатора, поэтому для предотвращения его отрицательного воздействия на поверхность катализатора при переработке остаточного сырья вводят добавку, состоящую из солей сурьмы, которые, образуя с никелем соединения, нейтрализуют (пассивируют) его. Поэтому соли сурьмы были названы пассиваторами никеля. Количество вводимого пассиватора определяют по содержанию никельсодержащих компонентов в сырье.

С учетом иного механизма отравляющего действия ванадия на катализатор (разрушение кристаллической структуры цеолита при регенерации) для него разработан другой пассиватор, в состав которого входят соединения магния, олова, сурьмы, фосфора, бора и др. Их вводят в катализатор и используют как ловушки. Они в 10–15 раз активнее поглощают ванадийорганические компоненты сырья, чем катализатор, что не позволяет ванадию доходить до активных центров цеолита. Количество такого пассиватора также определяют по содержанию соединений ванадия в сырье.

4.1.5. ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ

К числу переменных параметров, позволяющих регулировать протекание процесса, относят, наряду с показателями качества сырья и катализаторов, значения теплового эффекта реакции, температуры, давления, времени контакта катализатора и сырья, объемной скорости подачи сырья и кратности циркуляции катализатора.

Тепловой эффект. Как и при термическом крекинге, тепловой эффект каталитического крекинга расценивают как суммарный эффект реакций разложения и уплотнения. Понятно, что цеолитсодержащим катализаторам присуще ускорение реакций изомеризации, протекающих с выделением теплоты. Значение суммарного теплового эффекта зависит от состава сырья, глубины его переработки, катализатора и режима процесса. Практически расчет теплового эффекта процесса осуществляют с использованием закона Гесса — по разности теплот сгорания продуктов крекинга и сырья.

Температуру процесса каталитического крекинга варьируют от 450 до 530 °С в зависимости от типа катализатора и схемы реакторно-регенераторного блока. Рост температуры способствует ускорению протекания реакций распада (газообразованию). Выход кокса с повышением температуры сначала падает, что связано с улучшением условий испарения и десорбции промежуточных продуктов уплотнения с поверхности катализатора и их уносом из реактора, а затем растет, что обусловлено ускорением скоростей реакций конденсации. Выход бензина с увеличением температуры крекинга сначала возрастает, а затем падает (при высокой температуре идет повышенное газообразование). Температура также способствует росту октанового числа бензина.

Давление в реакторе составляет от 0,13 до 0,28 МПа в зависимости от технологического режима и типа установки. Рост давления снижает выход бензина, уменьшает выход газов C_1–C_3, а также суммарное содержание олефиновых и ароматических углеводородов в продуктах каталитического крекинга. В последнее время наметилась тенденция повышения давления до 0,21–0,28 МПа при увеличении температуры процесса до 510–530 °С.

Объемная скорость подачи сырья. Время контакта сырья и катализатора определяют объемной скоростью v_0 ($ч^{-1}$) — отношением расхода жидкого сырья V_c ($м^3/ч$) к объему катализатора, занимающего реакционную зону, $V_к$ ($м^3$):

$$v_0 = V_c/V_к.$$

Чем выше объемная скорость, тем ниже степень превращения. Повышение объемной скорости может быть скомпенсировано более высокой активностью катализатора, а также ростом температуры. При неизменных температуре и активности катализатора уменьшение объемной скорости приводит к увеличению степени превращения. Объемная скорость обычно составляет от 1,5–3,0 $ч^{-1}$ для шарикового до 16–20 $ч^{-1}$ для микросферического катализатора в лифт-реакторе. Используя катализатор повышенной активности, крекируемое сырье можно перерабатывать при более высокой объемной скорости.

Время контакта сырья и катализатора по мере совершенствования катализатора и реакторно-регенераторного блока снижалось от 10—30 мин на аморфном алюмосиликате до 2—4 с на цеолитсодержащем в лифт-реакторе и десятых долей секунды в реакторе установки MSCC.

Объемная скорость подачи сырья, время контакта сырья и катализатора тесно связаны между собой. Кратность циркуляции катализатора определяют по формуле

$$N = R / B,$$

где R — количество катализатора; B — количество сырья, подаваемого в реактор в единицу времени.

Катализатор, являясь теплоносителем, вносит в зону реакции основную часть теплоты для нагрева сырья до температуры крекинга. То есть, чем выше температура регенерации катализатора, тем меньше может быть кратность его циркуляции. С другой стороны, низкая кратность циркуляции катализатора при прочих равных условиях увеличивает время его контакта с сырьем, приводящее к росту закоксовывания катализатора.

В системах с движущимся шариковым катализатором кратность циркуляции составляет от 1 до 4 т/т сырья, а в системах с микросферическим катализатором на каждую тонну поступающего в реактор сырья вводят 6-10 т регенерированного катализатора. На современных установках кратность катализатора увеличена до 10—15 т/т сырья, что позволило снизить степень его закоксованности. Увеличение кратности циркуляции обусловливает сокращение продолжительности пребывания катализатора в зоне реакции. Количество кокса на единице поверхности катализатора уменьшается. Средняя активность катализатора возрастает, что приводит к повышению выхода газа, бензина и кокса. Повышение кратности циркуляции приводит к увеличению размеров регенератора и росту эксплуатационных расходов на перемещение катализатора.

4.1.6. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В промышленности процесс осуществляют на установках с непрерывно циркулирующим в реакторно-регенераторном узле катализатором, в котором последовательно проходят стадии нагрева и каталитического крекинга сырья, десорбции адсорбированных на катализаторе органических соединений, окислительной регенерации катализатора и фракционирования продуктов крекинга.

Промышленные технологии каталитического крекинга могут быть условно классифицированы на следующие три типа:

1) со стационарным слоем катализатора;
2) с движущимся слоем катализатора;
3) с движущимся слоем шарикового катализатора;
Технология каталитического крекинга с движущимся слоем катализатора включает реактор, регенератор, узел ректификации продуктов крекинга и фракционирования газов, узел утилизации тепла газов регенерации и улавливания пыли (рис. 4.3). Аппаратурное оформление технологии каталитического крекинга определено, как правило, конструкцией

Рис. 4.3. Принципиальная схема потоков процесса каталитического крекинга:

1 — реактор; *2* — узел ректификации; *3* — регенератор; *4* — котел-утилизатор

реактора и регенератора. Технологии процесса каталитического крекинга различают в основном конструкцией устройств ввода и распределения потоков сырья и катализатора. Несмотря на общие тенденции в оформлении процесса, конструкции реакторно-регенераторного узла существенно различны для разных технологических схем. На практике применяют несколько вариантов, основные из которых перечислены далее.

1. Параллельное разновысотное расположение реактора и регенератора с напорным транспортом катализатора.

2. Параллельное равновысотное расположение реактора и регенератора с транспортом катализатора в U-образных катализаторопроводах.

3. Соосное расположение реактора и регенератора с напорным транспортом катализатора.

4.1.6.1. УСТАНОВКА СО СТАЦИОНАРНЫМ (НЕПОДВИЖНЫМ) СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Технология была разработана в промышленном варианте в 1936 г. американским исследователем Э. Гудри. В качестве катализатора использовали природные глины, сырьем была керосиногазойлевая фракция. Процесс проводили при 450 °С и атмосферном давлении в неподвижном слое катализатора; в реакторе проводили и процесс каталитического крекинга, и регенерацию.

На рис. 4.4 представлена технологическая схема этой установки. Сырье нагревают в печи *4* и направляют далее в реактор *1*, где идет процесс крекинга в слое катализатора. Время реакции 30 мин, газопродуктовая смесь с верха реактора выводится в колонну *5*. Затем ввод сырья прекращается и в реактор *1* вводят пар и воздух и при температуре 500–600 °С идет регенерация катализатора. Дымовые газы выходят также с верха реактора. В это время в реакторе *2* проводят процесс каталитического крекинга. После окончания каталитического крекинга в реакторе *2* идет регенерация, а в реакторе *3* — процесс крекинга. После крекинга в реакторе *3* проводят регенерацию катализатора. В реакторе *1* снова начинают реакционный процесс. Верх реактора переключается то на газо-

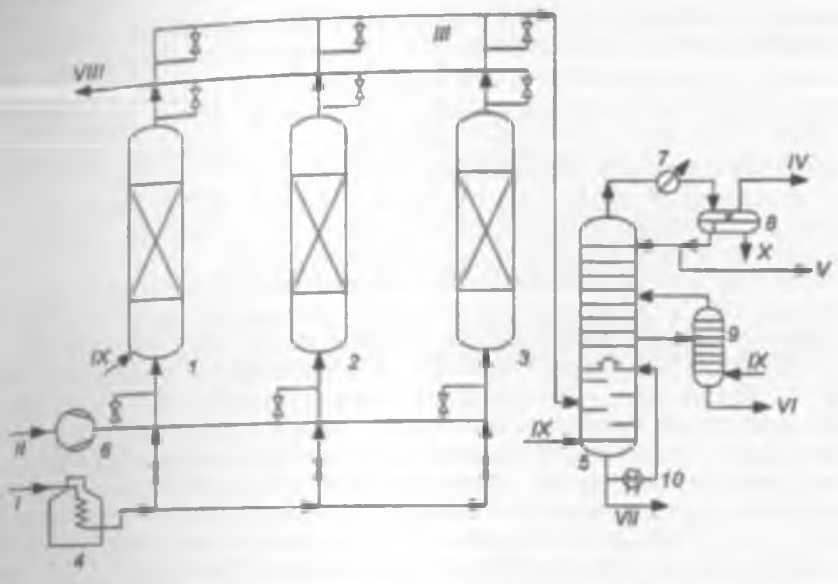


Рис. 4.4. Принципиальная схема установки каталитического крекинга со стационарным слоем катализатора:

1–3 — реакторы; *4* — печь; *5* — ректификационная колонна; *6* — воздуходувка; *7* — холодильник; *8* — газосепаратор; *9* — отпарная колонна; *10* — парогенератор; *I* — сырье; *II* — воздух; *III* — газопродуктовая смесь; *IV* — углеводородный газ; *V* — бензин; *VI* — легкий газойль; *VII* — тяжелый газойль; *VIII* — дымовые газы; *IX* — пар; *X* — вода

продуктовую смесь, то на выпуск дымовых газов. Так как реакторы работают периодически и в каждом из них проводят реакцию и регенерацию, то в ректификационную колонну *5* газопродуктовая смесь поступает непрерывно. Из колонны отбирают газы, бензин, легкий и тяжелый газойль. Бензин каталитического крекинга имеет октановое число не менее 80 по моторному методу.

В настоящее время в промышленности установки Гудри не применяют, так как технологии с раздельными реактором и регенератором оказались более эффективными.

Примерный ***материальный баланс*** установки со стационарным слоем катализатора для керосиногазойлевой фракции и на аморфном алюмосиликате приведен ниже [% (мас.)]:

Взято	
Сырье	100,0
Итого	100,0
Получено	
Углеводородный газ	23,1
Бензин	32,3
Легкий газойль	34,2
Тяжелый газойль	4,7
Кокс выжигаемый	5,7
Итого	100,0

4.1.6.2. УСТАНОВКИ С ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ ШАРИКОВОГО КАТАЛИЗАТОРА (ТСС)

Промышленные установки, работающие по технологии крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора (ТСС, разработанная в США, и 43-102 — в России), включают в себя реакторно-регенераторный и нагревательно-фракционирующий блоки.

В настоящее время в мире работают 14 установок крекинга с движущимся слоем шарикового цеолитсодержащего катализатора (новые установки не строят). В России таких установок девять.

На рис. 4.5 представлены схемы реакторно-регенераторного блока установок ТСС (США) и 43-102 (Россия). Принцип работы этих установок идентичен. Сырье после предварительного подогрева в теплообменниках до 180–200 °С поступает в печь *5*, где его нагревают до температуры 470–490 °С. В реакторе *1* поддерживают температуру 450–470 °С. Катализатор из зоны крекинга реактора поступает в секцию отпаривания, а продукты реакции — в секцию разделения. Закоксованный катализатор поступает из реактора по напорному стояку в дозатор, откуда при помощи пневмоподъемника его поднимают в бункер *3* и далее направляют в регенератор (рис. 4.5, *б*). Выжиг кокса в регенераторе осуществляют с помощью подаваемого воздуха. Температура при этом возрастает до 680–700 °С. В нижних зонах регенератора посредством охлаждающих змеевиков температуру снижают до 580–600 °С. Регенерированный катализатор по наклонному трубопроводу подают в дозатор и по пневмоподъемнику в бункер *3*, откуда возвращают в распределительное устройство реактора. В целях пов-

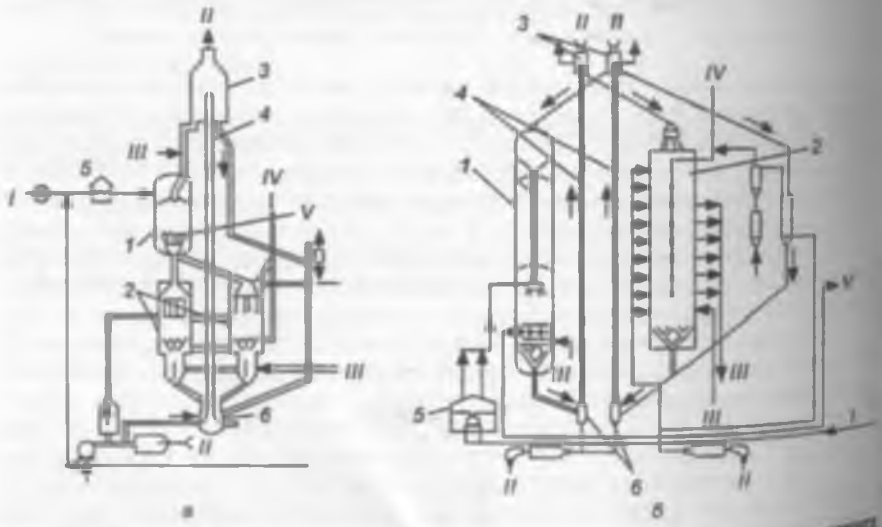


Рис. 4.5. Схема реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора:

а — установка ТСС (США); *б* — установка 43-102 (Россия); *1* — реактор; *2* — регенератор; *3* — бункер; *4* — пневмотранспорт; *5* — нагревательная печь; *6* — дозатор; *I* — сырье; *II* — воздух; *III* — пар; *IV* — дымовые газы; *V* — продукты крекинга

держания в реакторном блоке катализатора его необходимого фракционного состава часть циркулирующего катализатора направляют в крошкоотделитель, где горячим воздухом отдувают катализаторную пыль и крошку.

На рис. 4.5, *а* закоксованный катализатор самотеком поступает из реактора *1* в регенератор *2*, где осуществляется выжиг кокса, а регенерированный катализатор подают в бункер *3* пневмотранспортом *4* и далее также возвращают в реактор *1*.

Ранее на установке применяли аморфный алюмосиликатный катализатор. В настоящее время используют цеолитсодержащий катализатор, производимый компанией BASF или ООО "Салаватский катализаторный завод" (Россия).

Технологический режим и примерные выходы продуктов [% (мас.)] крекинга вакуумного газойля с цеолитсодержащим катализатором приведены ниже:

Температура, °С:	
нагрева сырья	350—420
в реакторе	450—490
в регенераторе	590—620
Давление, МПа:	
в реакторе	0,07
в регенераторе	0,02
Кратность циркуляции катализатора, т/т сырья	1,8—2,5
Время контакта катализатора с сырьем, с	1200
Выход продуктов:	
сухой газ	1,5—2,0
$\sum C_3$	2,0—3,5
$\sum C_4$	4,5—6,0
бензин (C_5—195 °С)	35—38
легкий газойль (195—350 °С)	23—27
тяжелый газойль (> 350 °С)	20—24
кокс	2,5—3,5

К числу недостатков установок описанного типа следует отнести ограниченные возможности системы пневмотранспорта крупногранулированного катализатора и высокий удельный расход транспортирующего газа (не менее 1 кг на 20 кг катализатора). Максимальная пропускная способность установок такого типа не превышает 4000—5000 т/сут. Цеолитсодержащий катализатор используют недостаточно эффективно из-за его длительного пребывания в реакционной зоне. Будущего у этих установок, очевидно, нет. По мере износа оборудования их выводят из эксплуатации.

Аппаратура. Реактор представляет собой цилиндрический аппарат диаметром около 4 м и объемом реакционной зоны 30—50 м^3 (рис. 4.6). Днища *1* реактора эллиптические. В центре верхнего днища расположен штуцер для подачи катализатора *5* из бункера, смонтированного над реактором (на рисунке не показан). Высота реактора с бункером 41 м. Штуцер *5* соединен с верхним распределительным устройством *6*, которое посредством переточных труб равномерно распределяет катализатор по всему сечению реактора.

В верхнюю часть реактора через штуцер *4* вводят пары сырья. Они равномерно контактируют с катализатором, двигаясь сверху вниз через реак-

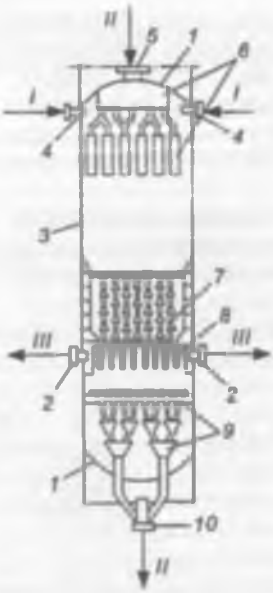


Рис. 4.6. Принципиальная схема реактора установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора:

1 — днище; *2* — штуцеры для выхода паров нефтепродуктов; *3* — корпус; *4* — штуцеры для ввода сырья; *5* — штуцер для ввода катализатора; *6* — верхний распределитель катализатора; *7* — трубки для отвода паров ("гирлянды"); *8* — переточные трубы для катализатора; *9* — нижний распределитель катализатора; *10* — штуцер для вывода катализатора; *I* — сырье; *II* — катализатор; *III* — пары продуктов крекинга

ционную зону. Под реакционной зоной расположено сепарационное устройство для выхода продуктов реакции — гирлянда патрубков с прорезями, защищенными колпачками от попадания катализатора. Все патрубки нижнего закрытым концом соединены со сборной камерой, из которой через штуцеры пары продукта уходят из реактора. Ниже расположена зона отпарки *8* (переточные трубы для катализатора) адсорбированных на катализаторе паров углеводородов водяным паром, подаваемым через специальный штуцер. Закоксованный катализатор выводят из реактора через нижний распределитель катализатора *9* и штуцер *10*.

Регенератор (см. рис. 4.5, *б*) — аппарат квадратного сечения 3 × 3 м высотой 27 м имеет 11 зон, в каждой зоне смонтированы устройства для подвода воздуха, вывода дымовых газов и змеевики для отвода тепла. В змеевиках циркулирует вода, которую частично превращают в пар. Все змеевики соединены с общим котлом-утилизатором. Максимальную температуру выжига 620 °С поддерживают в средней части аппарата. На входе и выходе катализатора, так же как и в реакторе, расположены распределитель и выравниватель потока.

Из реактора в регенератор катализатор перемещают при помощи дымового газа, а из регенератора в реактор — при помощи горячего воздуха.

4.1.6.3. УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С МИКРОСФЕРИЧЕСКИМ КАТАЛИЗАТОРОМ

К технологиям каталитического крекинга с микросферическим (пылевидным) катализатором следует отнести технологии с "кипящим" слоем катализатора; с лифт-реактором; с ультракоротким временем контакта ("Миллисекунд"); с получением максимального количества пропилена.

4.1.6.3.1. УСТАНОВКА С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

Первые установки этого типа были пущены в эксплуатацию в 1942 г. в США и до открытия и применения цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторов играли определяющую роль в нефтепереработке. Основными аппаратами на установках являлись реактор и регенератор.

В реакторе в псевдоожиженном ("кипящем") слое катализатора происходили основные реакции крекинга.

На рис. 4.7 представлена принципиальная схема технологии каталитического крекинга с "кипящим" слоем микросферического катализатора. Сырье насосом *18* через теплообменники *19, 22, 25, 26* подают в печь *27*, нагревают до 350 °С и смешивают с циркулирующим газойлем, поступающим с низа ректификационной колонны. Смесь сырья и рециркулята подают в подъемный стояк катализаторопровода, где они встречаются с горячим регенерированным катализатором, затем поднимаются в реактор *6*. Процесс каталитического крекирования сырья начинают еще в стояке и заканчивают в кипящем слое реактора.

Пары продуктов реакции и водяной пар, подаваемый в отпарную зону реактора, уходят из него и поступают в нижнюю часть ректификационной колонны *7*. С верха колонны *7* газ, пары бензина и водяной пар поступают в конденсатор-холодильник *8*, а оттуда после конденсации — в сепаратор *9*, где их разделяют на водный, бензиновый слои и газ. Газ компрессором *10* подают на газофракционирование, бензин насосом *11* частично направляют на орошение верха колонны *7*, а балансовое количество — на стабилизацию. Боковые погоны колонны *7* (фракция 195–

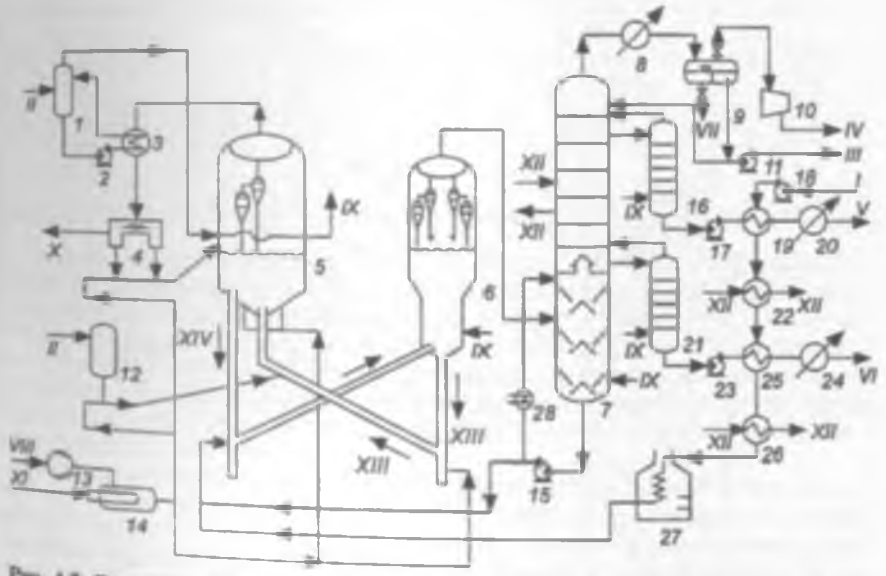


Рис. 4.7. Принципиальная схема установки каталитического крекинга с "кипящим" слоем микросферического, аморфного, алюмосиликатного катализатора:

1 — сепаратор; *2, 11, 15, 17, 18, 23* — насосы; *3* — котел-утилизатор; *4* — электрофильтр; *5* — регенератор; *6* — реактор; *7, 16, 21* — колонны; *8, 20, 24* — холодильник; *9* — емкость; *10* — компрессор; *12* — бункер катализатора; *13* — воздуходувка; *14* — подогреватель воздуха; *19, 22, 25, 26* — теплообменники; *27* — печь; *28* — пирогенератор; *I* — сырье; *II* — свежий катализатор; *III* — бензин, *IV* — газ; *V* — фракция 195–350 °С; *VI* — фракция выше 350 °С; *VII* — вода; *VIII* — воздух; *IX* — водяной пар; *X* — дымовые газы; *XI* — топливный газ; *XII* — циркуляционное орошение колонны *7*; *XIII* — закоксованный катализатор; *XIV* — регенерированный катализатор

350 °С и выше 350 °С) поступают в соответствующие отпарные секции *16*, *21*, где их отпаривают водяным паром. Фракцию 195–350 °С забирают насосом *17*, охлаждают в сырьевом теплообменнике *19*, холодильнике *20* и выводят с установки. Фракцию выше 350 °С забирают насосом *22*, охлаждают в сырьевом теплообменнике *25* и холодильнике *24* и также выводят с установки. С низа колонны *7* насосом *15* в реактор *6* отправляют шлам — тяжелый газойль со взвешенной в нем катализаторной пылью.

Катализатор из кипящего слоя реактора медленно опускают в отпарную зону, куда подают водяной пар. Нефтяные пары, адсорбированные поверхностью катализатора, удаляют с помощью водяного пара. Далее катализатор поступает в катализаторопровод и в узел смешения с воздухом. Воздушный поток поднимает катализатор в регенератор *5* по восходящей линии катализаторопровода. Основную часть воздуха для выжига кокса подают непосредственно в регенератор. В змеевики регенератора подводят пар или воду для съема избыточной теплоты. Дымовые газы, образовавшиеся при выжиге кокса, поступают в котел-утилизатор *3*, отдают свою теплоту и их направляют в электрофильтр *4* для улавливания ката-

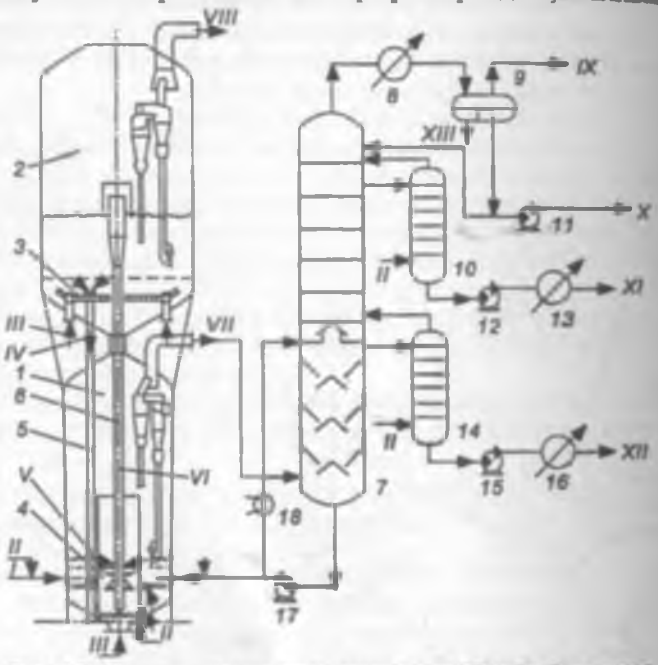


Рис. 4.8. Принципиальная схема технологии "Ortoflow" процесса каталитического крекинга с кипящим слоем микросферического аморфного алюмосиликатного катализатора:

1 — реактор; *2* — регенератор; *3* — воздухораспределитель; *4* — десорбер; *5* — напорный стояк; *6* — пневмоподъемник; *7* — ректификационная колонна; *8*, *13*, *16* — холодильники; *9* — сепаратор; *10*, *14* — отпарные колонны; *11*, *12*, *15*, *17* — насосы; *18* — парогенератор; *I* — сырье; *II* — водяной пар; *III* — воздух; *IV* — регенерированный катализатор; *V* — закоксованный катализатор на отпарку; *VI* — отпаренный катализатор; *VII* — продукты крекинга: *VIII* — дымовые газы; *IX* — газ; *X* — бензин; *XI* — легкий газойль; *XII* — тяжелый газойль; *XIII* — вода

низаторной пыли, после чего выбрасывают в атмосферу. Для подогрева воздуха применяют топку под давлением *14*.

На рис. 4.8 представлена схема технологии каталитического крекинга с кипящим слоем микросферического аморфного алюмосиликатного катализатора, известной под названием *Orioflow* и отличающейся соосным расположением реактора и регенератора. По этой технологии сырье поступает в реактор, куда самотеком спускают регенерированный катализатор. Крекинг происходит во время контакта катализатора с сырьем в реакторе. Продукты реакции через верх реактора поступают на ректификацию в колонну *7*, а закоксованный катализатор по пневмоподъемнику поступает в регенератор *2*, где происходит выжигание кокса с поверхности катализатора.

Характеристики технологического режима и примерный ***выход продуктов*** [% (мас.)] установок с микросферическим аморфным алюмосиликатным катализатором следующие:

Температура крекинга, °С	475–485
Массовая скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	10–12
Кратность циркуляции	5,0–5,5
Давление в реакторе, МПа	0,06
Температура регенерации, °С	610–630
Давление в регенераторе, МПа	0,01
Выход продуктов:	
$\sum C_2$	3,0
$\sum C_3–C_4$	5,6
бензин (C_5–205 °С)	38,0
легкий газойль	30,0
тяжелый газойль	20,2
кокс	3,2

4.1.6.3.2. УСТАНОВКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ЛИФТ-РЕАКТОРОМ

После того как в процессе крекинга начали применять цеолитсодержащие катализаторы, роль основного аппарата, в котором проходят реакции крекинга, перешла к лифт-реактору, а реактор с "кипящим" слоем катализатора стал реактором-сепаратором, где происходит только отпарка катализатора от продуктов реакции, и роль "кипящего" слоя потеряла свое значение. В настоящее время практически все установки с технологией "кипящего" слоя катализатора в реакторе реконструированы в установки с технологией лифт-реактора.

После открытия цеолитсодержащего катализатора и для использования его преимуществ (одно из главных — сокращение времени контакта катализатора и сырья вследствие высокой активности катализатора) наклонный подъемный стояк катализаторопровода был переоборудован под наклонный лифт-реактор. А реактор с кипящим слоем катализатора был модернизирован под реактор-сепаратор, в котором объем кипящего слоя был сведен до минимума.

По другим схемам модернизации установок с микросферическим катализатором применяли выносной лифт-реактор, в котором происходили реакции каталитического крекинга с цеолитсодержащим катализатором, а реактор был превращен в реактор-сепаратор для отделения продуктов реакции от катализатора.

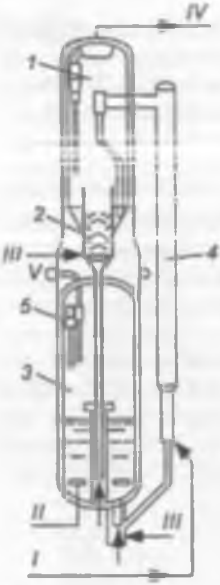


Рис. 4.9. Принципиальная схема реакторно-регенераторного бл[illegible] ка технологии *Ortoflow* с лифт-реактором:

1 — реактор-сепаратор катализатора; *2* — отпарная секция; *3* — ре[illegible] нератор; *4* — лифт-реактор; *5* — циклоны; *I* — сырье; *II* — [illegible] *III* — водяной пар; *IV* — продукты реакции; *V* — [illegible]

Модернизация установок Ortoflow шла по пути повышения эффективности использования [illegible] ного лифт-реактора, а реактор-сепаратор и регенератор поменяли местами (рис. 4.8 и 4.9). В настоящее время наиболее успешны в разработке технологий и конструкций установок каталитического крекинга с применением цеолитсодержащих катализаторов фирмы *Exxon Mobil*, *UOP*, *Shaw* (США) а также *Axens* (Франция). В России это ОАО "ВНИИ НП", ОАО "ВНИПИНефть", ИНХС РАН.

Наряду с модернизацией технологии каталитического крекинга с микросферическим катализатором за счет введения в действующие схемы лифт-реактора для использования преимуществ цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторов, были созданы новые установки с лифт-реактором (рис. 4.10). Впервые такая установка была построена в 1971 г. по лицензии фирмы *UOP* (российский аналог — комбинированная установка Г-43-107). На рис. 4.11 более подробно представлена схема реакторно-регенераторного блока.

Описание схемы. Сырье — вакуумный газойль, предварительно нагретый в теплообменниках и печи до 260 °С, поступает в низ лифт-реактора *1* через сырьевые форсунки, где его смешивают с регенерированным катализатором. Процесс крекинга проводят в лифт-реакторе при температуре 515—520 °С и завершают при подходе к сепарационной зоне реактора *9*, где происходит отделение продуктов реакции от катализатора. Продукты реакции через циклоны поступают в ректификационную колонну на фракционирование. Закоксованный катализатор направляют в десорбер — отпарную зону *10*, где его отпаривают в противотоке с водяным паром. Десорбер секционирован каскадными перфорированными конусами, препятствующими созданию поршневого режима. В нижней части десорбера установлены кольцевые коллекторы для ввода водяного пара, в верхней части — форсунки для ввода шлама, т. е. части остатка из ректификационной колонны, содержащей унесенный из реактора катализатор. Далее катализатор самотеком поступает в регенератор *11*, где с поверхности катализатора выжигают кокс. С этой целью в низ регенератора подают подогретый воздух. С верха регенератора через циклоны выводят дымовые газы (продукты сгорания), которые затем охлаждают в котле-утилизаторе *5*, очищают от катализаторной пыли на фильтре *7* и направляют в дымовую трубу.

Характеристики технологического режима и примерный ***выход продуктов*** [% (мас.)] установки каталитического крекинга вакуумного газойля с лифт-реактором на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе приведены ниже:

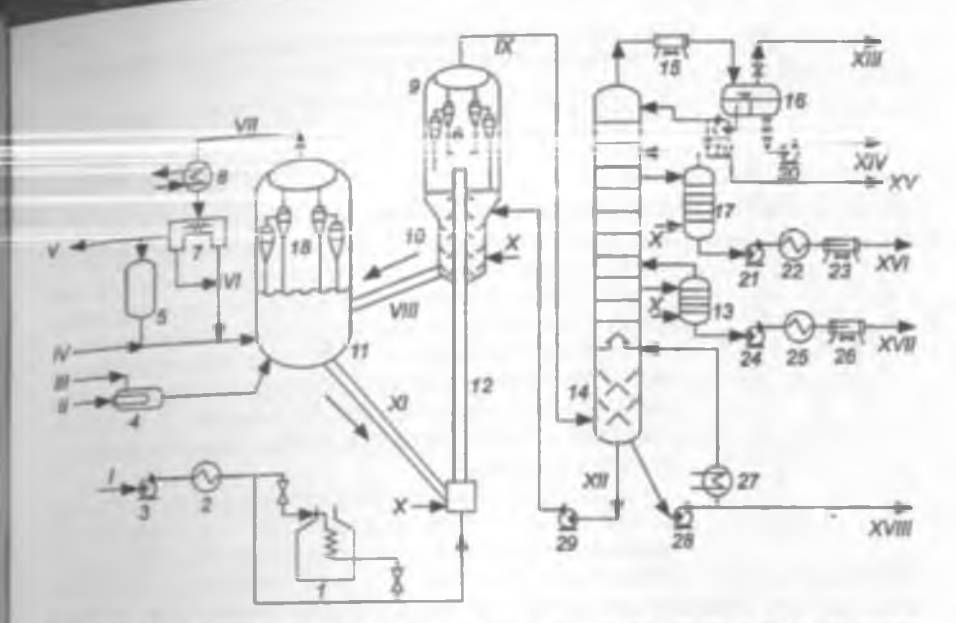


Рис. 4.10. Технологическая схема установки каталитического крекинга с лифт-реактором на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе:

1 — трубчатая печь; *2, 22, 25* — теплообменники; *3, 19–21, 24, 28, 29* — насосы; *4* — подогреватель воздуха; *5* — бункер для катализатора; *6, 18* — циклоны; *7* — электрофильтр; *8* — котел-утилизатор; *9* — реактор-сепаратор; *10* — десорбер реактора; *11* — регенератор; *12* — лифт-реактор; *13, 17* — отпарные колонны; *14* — ректификационная колонна; *15, 23, 26* — аппараты воздушного охлаждения; *16* — емкость; *27* — пароподогреватель; *I* — сырье; *II* — топливо в подогреватель *4*; *III* — воздух, *IV* — свежий катализатор на догрузку системы; *V* — очищенные дымовые газы; *VI* — катализаторная пыль; *VII* — дымовые газы; *VIII* — закоксованный катализатор; *IX* — продукты реакции; *X* — водяной пар; *XI* — регенерированный катализатор; *XII* — шлам; *XIII* — газ; *XIV* — водный конденсат; *XV* — бензин; *XVI* — легкий газойль; *XVII* — сырье для технического углерода (фракция 350–420 °С); *XVIII* — остаточная фракция (выше 420 °С)

Температура в лифт-реакторе, °С	515–520
Массовая скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	80–100
Кратность циркуляции	5,5–6,0
Давление в реакторе, МПа	0,15
Температура в регенераторе, °С	650–670
Давление в регенераторе, МПа	0,15
Выход продуктов:	
$\sum C_1–C_2$, H_2	3,4
$\sum C_3–C_4$	12,6
бензин (C_5–205 °С)	50,0
легкий газойль	12,9
тяжелый газойль	17,5
кокс	3,6

В результате гидроочистки сырья на стадии подготовки, усовершенствования сырьевых форсунок, модификации реакторно-регенераторного блока, использования новых катализаторов удалось увеличить выход

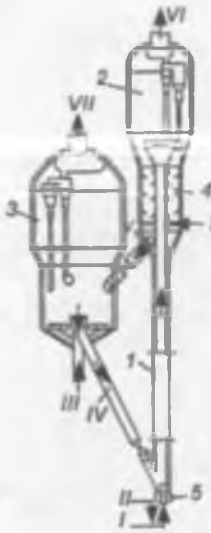


Рис. 4.11. Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока секции каталитического крекинга Г-43-107:

1 — прямоточный реактор (лифт-реактор); *2* — реактор-сепаратор; *3* — регенератор; *4* — десорбер реактора; *5* — сырьевая форсунка; *I* — [illegible] *II* — водяной пар; *III* — воздух; *IV* — регенерированный [illegible]

бензина до 53—55 % (мас.). На современных установках температура крекинга составляет 520—530 °С. Дальнейшее повышение температуры опасно, так как ведет к графитизации стали, увеличению ее ползучести и хрупкости. Одним из решений проблемы можно считать уменьшение толщины наружной изоляции и футеровки реактора изнутри, которая должна быть стойкой к воздействию повышенного коксообразования и малопористой, чтобы в нее не проникали нефтепродукты.

Реактор современной конструкции представляет собой прямоточный лифт-реактор постоянного или переменного сечения, заканчивающийся отбойными пластинками, разделительными циклонами, зоной форсированного кипящего слоя. Применяемые реакторы по конструктивному оформлению реакционной зоны могут быть лифтного типа с восходящим или нисходящим газокатализаторным потоком или работающие в режиме форсированного псевдоожиженного слоя.

Конструкции регенераторов различают по способу организации псевдоожиженного слоя, поточности контактирующих фаз, типу секционирования. Регенератор обычно имеет общий псевдоожиженный слой катализатора, регенерационное пространство секционировано горизонтальными провальными или беспровальными решетками, вертикальными перегородками.

4.1.6.3.3. УСТАНОВКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА "МИЛЛИСЕКОНД" С УЛЬТРАКОРОТКИМ ВРЕМЕНЕМ КОНТАКТА

В связи с утяжелением сырья процесса каталитического крекинга в последнее десятилетие появилась технология с ультракоротким временем контакта, позволяющая минимизировать закоксовывание катализатора. Это — технология *Millisecond Catalytic Cracking* (MSCC), далее называемая "Миллисеконд".

Эксклюзивный лицензиар технологии *Millisecond* — фирма *UOP*. На рис. 4.12 представлена принципиальная схема установки каталитического крекинга с ультракоротким временем контакта MSCC. Сырье, утяжеленный вакуумный газойль, забирают из емкости сырья насосом *14*, подают на блок теплообменников (не показаны на схеме), где подогревают до температуры 215—280 °С и направляют в распределитель сырья *3*. В распределителе сырья происходит его диспергирование до мелкодисперсного состояния при помощи водяного пара. В трубопровод регенерированного катализатора, до распределителя сырья, подают водяной пар

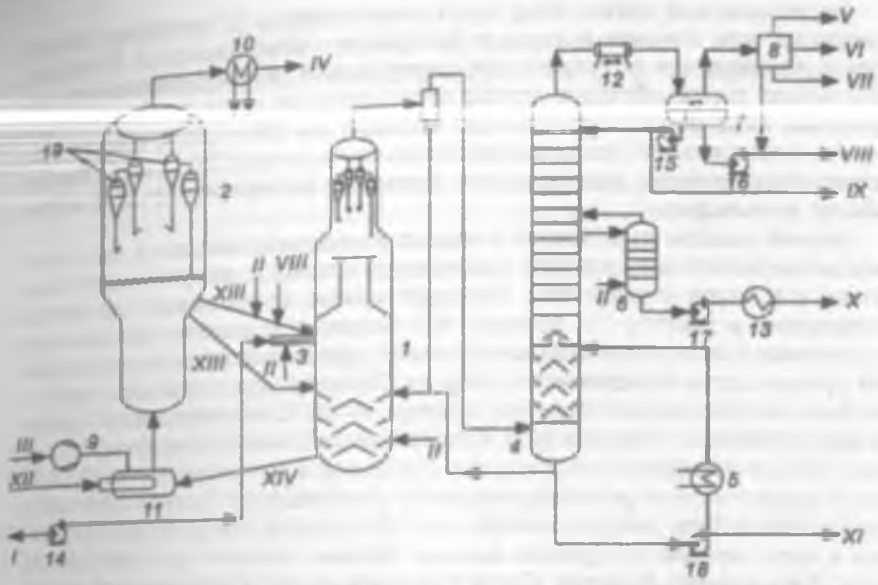


Рис. 4.12. Принципиальная схема установки каталитического крекинга "Маллиекинд":

1 — реактор; *2* — регенератор; *3* — распределитель сырья; *4* — ректификационная колонна; *5* — пароподогреватель; *6* — отпарные колонны; *7* — емкость; *8* — сепаратор дифференцирования; *9* — воздушный компрессор; *10* — котел-утилизатор; *11* — подогреватель воздуха; *12* — аппарат воздушного охлаждения; *13* — теплообменник; *14–18* — насосы; *19* — циклоны; *I* — сырье; *II* — пар; *III* — воздух; *IV* — дымовые газы; *V* — сухой газ в топливную сеть; *VI* — пропан-пропиленовая фракция; *VII* — бутан-бутиленовая фракция; *VIII* — кислая вода; *IX* — бензин; *X* — легкий газойль; *XI* — тяжелый газойль; *XII* — топливо в подогреватель *11*; *XIII* — регенерированный катализатор; *XIV* — закоксованный катализатор

и/или кислую воду для улучшения распределения катализатора в зоне контакта с сырьевым потоком. Катализатор на смешение с сырьем поступает из регенератора *2* при температуре 650–730 °С. Основное отличие технологии процесса в том, что контакт катализатора происходит с сырьем, направляемым сверху вниз. При этом наиболее легкая часть сырья вступает в контакт с катализатором в газообразном состоянии, тяжелая же его часть мелкодиспергирована. Непрореагировавшую часть подвергают дополнительному крекингу в нижней части реактора (стриппинг-камере), в кипящем слое катализатора, где проводят отпарку тяжелых продуктов реакции при помощи водяного пара. Температуру в стриппинг-камере реактора поддерживают на уровне 520–560 °С при помощи регенерированного катализатора, поступающего из регенератора *2*.

Количество катализатора регулируют шиберной заслонкой в зависимости от температуры в реакционной зоне 510–550 °С реактора *1*. Основные реакции крекинга протекают в нисходящем потоке катализатора. Продукты реакции проходят циклоны, где отделяют унесенные частицы катализатора, и их направляют в ректификационную колонну *4*. Унесенные частицы катализатора снова возвращают в реактор.

Закоксованный катализатор через подогреватель *11* поступает на регенерацию при помощи воздуха от воздушного компрессора *9*. Температуру в регенераторе поддерживают циркуляцией регенерированного катализатора таким образом, чтобы обеспечить полноту выжига кокса. Дымовые газы из регенератора при температуре 650–710 °С поступают в котел-утилизатор *10*, где их охлаждают до температуры 250–310 °С. После утилизатора теплоты, дымовые газы проходят электрофильтр и их сбрасывают в атмосферу.

Легкий газойль из колонны *4* подают в отпарную секцию *6*, где с помощью водяного пара доводят температуру вспышки до требуемого значения, и выводят с установки. Тяжелый газойль из колонны *4* частично возвращают в реактор *1* и колонну *4*, а балансовое количество выводят с установки и используют как компонент товарного мазута или как сырье для производства технического углерода. Продукт верха колонны проходит блок конденсаторов и при температуре 30–50 °С его откачивают в рефлюксную емкость *7*. Газовая фаза и легкий нестабильный бензин поступают в секцию газофракционирования *8*. Кислую воду в количестве 1–3 % (мас.) качают в стояк регенерированного катализатора, балансовую часть направляют в блок отпарки кислой воды. Из секции газофракционирования в парк готовой продукции выводят бензин, пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую фракции. Сухой углеводородный газ направляют в топливную сеть предприятия.

На установке используют реактор с нисходящим потоком катализатора, сырье вводят перпендикулярно движущемуся вниз потоку катализатора. Продукты реакции и катализатор после контакта с сырьем транспортируют горизонтально в систему сепарации. Данная схема установки позволяет получить значительно более высокий выход жидких продуктов, чем в традиционном FCC, при малых капитальных затратах.

Сочетание двух факторов — быстрого разделения катализатора и паров и небольшого объема реакционной зоны — обеспечивает сокращение нежелательных вторичных реакций. В процессе значительно сокращено время контакта сырья и катализатора — до 0,1 с, вместо характерных для каталитического крекинга с лифт-реактором 2–4 с, что стимулирует в первичных реакциях деструкцию исходных углеводородов.

Сравнительные показатели ***выходов продуктов*** [% (об.)] установок с лифт-реактором FCC и "Миллисеконд" (MSCC) приведены ниже:

	FCC	MSCC
Свойства сырья:		
плотность ρ^{15}, кг/м^3	916	913
коксуемость, % (мас.)	1,2	1,2
Выход продуктов:		
$\sum C_1-C_2$	7,4	3,6
$\sum C_3-C_4$	21,5	20,5
бензин (C_5–221 °С)	50,4	57,0
легкий газойль (221–360 °С)	21,5	20,6
тяжелый газойль (> 360 °С)	9,1	9,8
кокс, % (мас.)	5,8	5,5

По сравнению с традиционной установкой каталитического крекинга с лифт-реактором технология MSCC обеспечивает:

— существенное повышение выхода целевых продуктов и их качества;

— повышение надежности и снижение эксплуатационных и капитальных затрат.

Технологические особенности нового усовершенствованного процесса каталитического крекинга катализатора включают:

— уникальную систему контактирования сырья с катализатором;

— зону реакции с ультракоротким временем реакции.

Благодаря малому времени контактирования процесс MSCC имеет следующие технологические преимущества:

— снижение температуры в регенераторе;

— повышение кратности циркуляции катализатора;

— меньшая необходимость в охлаждении катализатора;

— большая эффективность при переработке остаточного сырья.

Первая реакционная система MSCC (переоборудованная установка FCC) мощностью 2,5 млн т/год была пущена в г. Нью-Джерси (США) в ноябре 1994 г. В странах бывшего СССР работают две установки каталитического крекинга MSCC — в г. Мозырь (Белоруссия) и в г. Туркменбаши (Туркменистан).

4.1.6.4. ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С МАКСИМАЛЬНЫМ ВЫХОДОМ ПРОПИЛЕНА

Пропилен, получаемый в процессе каталитического крекинга FCC, составляет 30 % его мирового производства. Однако рост потребностей в этом мономере значительно превосходит рост его производства, поэтому увеличение его выхода, в частности в процессе каталитического крекинга, является актуальной задачей нефтепереработки. Для этого необходимы повышенная температура (> 550 °С) и высокая кратность циркуляции (>16), что позволяет уменьшить выход сухого газа и увеличить выход пропилена; короткое время контакта сырья с катализатором (< 0,5 с), подавляющее реакции с участием олефинов, в том числе с переносом водорода; новый катализатор с целью получения повышенного выхода пропилена. Высокоэффективный сепаратор продуктов помогает подавить олигомеризацию, гидрирование легких олефинов и образование кокса.

Основные лицензиары такой технологии каталитического крекинга — это компании *Shaw ECG*, *Axens* (процесс DCC), *KBR* (процесс MAXOFIN), *UOP* (процесс PETROFCC), *Shell GS* (процесс MILOS), *Lummus Tech* (процесс INDMAX). Ее реализация позволяет повысить выход пропилена до 12–22 % (мас.), а выход бутиленов — до 10–15 % (мас.). Выход легких олефинов зависит от качества сырья и растет при увеличении в его составе содержания парафинонафтеновых углеводородов.

Чтобы иметь возможность получать в зависимости от потребностей рынка больше пропилена или высокооктанового бензина, компаниями *KBR* и *EXXON-Mobil* была разработана *технология MAXOFIN*. Это чрезвычайно гибкий процесс, который позволяет переходить с режима максимального производства топлив на режим, обеспечивающий высокий

выход пропилена [до 18,4 % (мас.)]. Выход пропилена в этом процессе повышают по сравнению с выходом по технологии FCC за счет сочетания действия каталитической присадки MAXOFIN-3 и технологического оформления, включающего второй высокопроизводительный лифт-реактор, предназначенный для превращения бензина в дополнительное количество пропилена.

На рис. 4.13 представлена схема реакторно-регенераторного блока технологии каталитического крекинга MAXOFIN. В первом лифт-реакторе *1* перерабатывают обычное сырье (например, вакуумный газойль) на цеолитсодержащем катализаторе с целью максимального выхода бензина. Второй лифт-реактор *3* перерабатывает только бензиновые фракции. Это могут быть любые бензиновые фракции, как прямогонные, так и термических процессов. Используют также бензин, полученный после первого лифт-реактора. Во втором лифт-реакторе бензин на смеси добавок MAXOFIN-3 и ZSM-5 в цеолитсодержащем катализаторе крекируют с получением максимального количества олефинов. Как лифт-реактор свежего сырья, так и лифт-реактор повторного крекинга бензина работают при обычных расходах диспергирующего пара 2–5 % (мас.).

Сырье — вакуумный газойль, предварительно нагретый в теплообменниках и печи до 260 °С, поступает в низ лифт-реактора *1* через сырьевые форсунки, где его смешивают с регенерированным катализатором. В лифт-реакторе *1* крекинг происходит при температуре 530–538 °С и процесс завершают на входе в сепарационную зону реактора-сепаратора *8*, где происходит отделение продуктов реакции от катализатора. Продукты реакции поступают в ректификационную колонну (на рисунке не показана) на фракционирование. Закоксованный катализатор направляют в отпарную зону *9*, где его отпаривают противотоком с водяным паром. Отпарная зона секционирована каскадными перфорированными конусами, препятствующими созданию поршневого режима. В нижней части отпарной зоны установлены кольцевые коллекторы для ввода водяного пара, в верхней

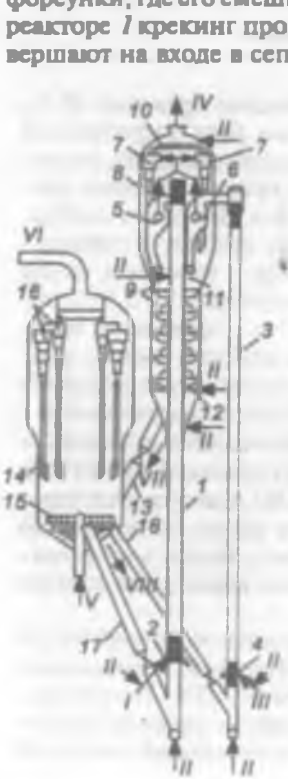


Рис. 4.13. Схема реакторно-регенераторного блока процесса каталитического крекинга с двумя лифт-реакторами на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе

1 — основной лифт-реактор; *2* — узел ввода сырья; *3* — дополнительный лифт-реактор; *4* — узел ввода бензина; *5*, *6* — [illegible] робежно-инерционный сепаратор; *7* — одноступенчатые циклоны; *8* — сепарационная секция реактора; *9* — отпарная секция реактора; *10* — парораспределитель сепарационной секции; *11* — парораспределитель предварительной отпарки; *12* — [illegible] мой парораспределитель отпарной секции; *13*, *17*, *18* — [illegible] ные катализаторопроводы; *14* — регенератор; *15* — [illegible] воздухораспределитель; *16* — двухступенчатые [illegible] сырье; *II* — водяной пар; *III* — легкий бензин; *IV* — [illegible] крекинга; *V* — воздух; *VI* — дымовые газы; *VII* — [illegible] ный катализатор; *VIII* — регенерированный катализатор

части — форсунки для ввода шлама, т. е. части остатка из ректификационной колонны, содержащей унесенный катализатор. Далее катализатор самотеком поступает в регенератор *14*, где кокс выжигают с поверхности катализатора, и регенерированный катализатор, разделенный на две части, поступает на смешение с сырьем каждого из лифт-реакторов. В качестве сырья лифт-реактора *3* используют бензин. Температура крекинга в лифт-реакторе *3* составляет 593 °С.

Технологический режим процесса *MAXOFIN* на вакуумном газойле с получением максимального количества пропилена:

Температура на верху, °С:	
лифт-реактор *1*	538
лифт-реактор *3*	593
Соотношение катализатор/сырье:	
лифт-реактор *1*	8,9
лифт-реактор *3*	25,0

Установки каталитического крекинга с получением максимального выхода пропилена по технологическому оформлению могут иметь и различия. Технологические схемы компаний *UOP* и *Axens* схожи со схемами FCC с лифт реактором. Технологии компаний *KBR* и *Shell* включают два лифт-реактора (один для переработки бензина); технологическая схема процесса *HS-FCC* имеет реактор с нисходящим движением сырья и катализатора, в котором обеспечивают режим полного вытеснения без продольного перемешивания. Ниже (табл. 4.5) приведены некоторые параметры различных технологий процесса каталитического крекинга с получением максимального количества пропилена.

Бензин каталитического крекинга по пропиленовому варианту имеет более высокое ИОЧ (около 100) и содержит больше ароматических углеводородов, чем полученные по другим технологиям, но его выход значительно ниже.

Таблица 4.5. Некоторые параметры технологического режима, конструктивных особенностей и выходов продуктов "пропиленовых" технологий каталитического крекинга

Параметр	PetroFCC (*UOP*)	DCC (*Axens*)	MAXOFIN (*KBR*)	MILOS (*Shell GS*)
Температура, °С	550–600	575–600	550	575–600
Конструкция реакторного блока	1 лифт-реактор		2 лифт-реактора	
Выход продуктов, % (мас.):				
сухой газ	3,0	5,8	7,6	2,3
этилен	6,0	6,1	4,3	3,1
пропан	2,0	3,0	5,2	2,1
пропилен	21,0	21,0	18,4	18,1
ΣC_4	19,0	18,8	23,7	17,4
бензин	28,0	26,6	18,8	28,2
легкий газойль	9,5	6,6	8,6	15,8
тяжелый газойль	6,0	6,1	5,2	8,0
кокс	5,5	6,0	8,2	5,0
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0

4.1.6.5. ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ

Особенности состава остаточного сырья требуют определенных технологических условий для его переработки в процессе каталитического крекинга. Наличие в сырье в больших количествах солей тяжелых металлов, смол и асфальтенов вызывает отравление катализатора, поэтому крекинг для достижения высокой степени превращения остаточного сырья необходимо вести при малом времени контакта и высоких температурах.

Внедрение высокоэффективных цеолитсодержащих катализаторов позволило осуществить кратковременный их контакт с сырьем. Данная технология выделена в отдельную группу в связи с необходимостью дополнительного оборудования, учитывающего трудности в переработке сырья с высокой коксуемостью и содержанием отравляющих катализатор металлов, таких как никель, ванадий, железо и натрий.

Для каталитического крекинга остаточного сырья характерны высокие значения температуры, скорости подачи сырья и давления, т. е. повышенная жесткость режима процесса.

При переработке остаточного сырья с высоким содержанием соединений тяжелых металлов для поддержания необходимого уровня равновесной активности катализатора следует резко увеличить его расход, что обычно приводит к тому, что работа установок FCC становится нерентабельной.

При переработке остатков с уровнем коксуемости до 10 % (мас.) и содержанием производных ванадия и никеля до 30 мг/кг для поддержания необходимого уровня активности равновесного катализатора применяют специальные пассивирующие добавки к сырью, препятствующие отравлению катализатора соединениями тяжелых металлов, или используют специальные катализаторы с повышенной устойчивостью к отравлению солями тяжелых металлов. В этом случае также применяют двухступенчатый регенератор или два регенератора. Несмотря на все перечисленные достижения, переработка остатков со значениями коксуемости выше 10 % (мас.) и содержанием солей металлов более 30 мг/кг, как правило, нерентабельна без организации стадии их предварительной подготовки. Наибольшее распространение получили установки, предназначенные для переработки остаточного сырья — RCC (фирма *UOP*) и R2R (компания *Axens*).

4.1.6.5.1. ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ С ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ

Схема реакторно-регенераторного блока установки, работающей по технологии RCC (*Residual Catalytic Cracking*), приведена на рис. 4.14. Регенерированный катализатор смешивают у основания лифт-реактора с тяжелым сырьем, которое, благодаря высокоэффективной системе ввода, диспергировано, что способствует увеличению выхода бензина и других ценных продуктов. В лифт-реакторе *1* ведут процесс крекинга при температуре 510–520 °С, который завершают в реакторе-сепараторе *2*. Далее закоксованный катализатор направляют в двухступенчатый регенератор

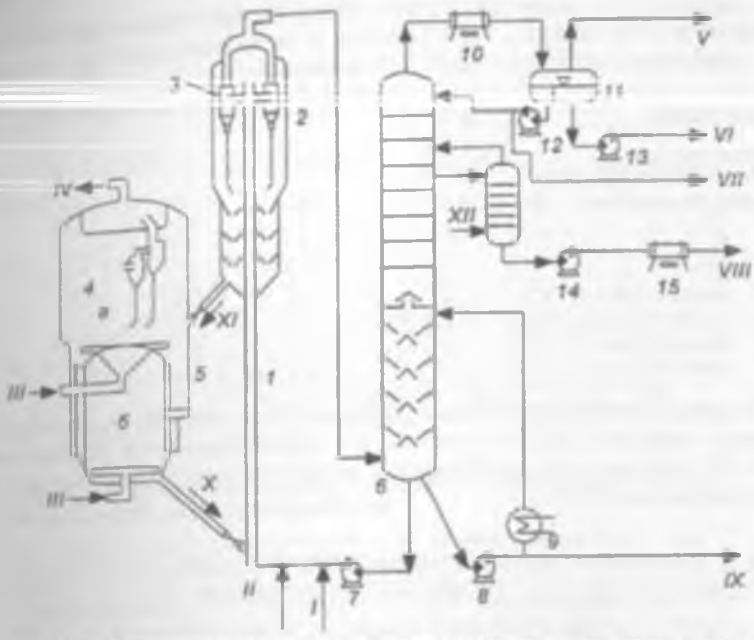


Рис. 4.14. Принципиальная схема установки каталитического крекинга остаточного сырья с двухступенчатой регенерацией (RCC):

1 — лифт-реактор; *2* — реактор-сепаратор; *3* — циклоны, *4* — двухступенчатый регенератор (*а* — первая ступень; *б* — вторая ступень); *5* — холодильник катализатора; *6* — ректификационная колонна; *7, 8, 12–14* — насосы; *9* — подогреватель, *10, 15* — аппараты воздушного охлаждения; *11* — емкость; *I* — остаточное сырье; *II* — газоразбиватель; *III* — воздух; *IV* — дымовые газы; *V* — газ; *VI* — вода; *VII* — бензин; *VIII* — легкий газойль; *IX* — остаток выше 371 °С; *X* — регенерированный катализатор; *XI* — закоксованный катализатор; *XII* — пар

тор *4*. Двухступенчатая регенерация позволяет снизить температуру регенерации катализатора. Большая часть кокса выгорает на первой ступени регенерации при температуре 670–690 °С. После этого частично регенерированный катализатор самотеком поступает на вторую ступень, где происходит дожиг остаточного кокса. Дымовые газы второй ступени выводят из регенератора через его первую ступень, что позволяет более эффективно использовать кислород, подаваемый на регенерацию катализатора. Дополнительное регулирование температуры возможно также за счет использования холодильника катализатора *5* в плотной фазе. На установке с двухступенчатой регенерацией можно перерабатывать сырье с уровнем коксуемости по Конрадсону до 10 % (мас.). Газопродуктовую смесь разделяют в колонне *6*. В схеме имеется устройство для утилизации тепла дымовых газов.

Отличительные особенности этой технологии следующие:

— диспергирование сырья с помощью рециркулирующих легких углеводородных газов;

— подача этих газов ниже точки ввода сырья с целью регулирования активности катализатора и пассивации отлагающихся на нем металлов;

— наличие двухступенчатого регенератора.

Характеристика сырья и ***выхода продуктов*** [% (об.)] процесса RCC приведена ниже:

Плотность, кг/м³	907
Коксуемость, % (мас.)	0,36
Выход продуктов:	
$\sum C_2$	2,6
$\sum C_3$	12,4
$\sum C_4$	17,8
бензин (н.к.–193 °С)	59,7
легкий газойль (193–371 °С)	7,7
остаток выше 371 °С	10,9
кокс, % (мас.)	4,3

В промышленности сегодня работают 39 установок с регенератором полного сжигания и три установки с двухступенчатой регенерацией. Более 25 установок перерабатывают остаточное нефтяное сырье по технологии фирмы *UOP*.

4.1.6.5.2. ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ С ДВУМЯ РЕГЕНЕРАТОРАМИ

В промышленном масштабе технологию R2R (*Residual Cracking*), разработанную компанией *Axens* для переработки остаточного сырья, используют с 1981 г. Особенность этой технологии — наличие двух регенераторов с раздельной подачей воздуха и выводом дымовых газов, а также отдельно стоящего холодильника катализатора. Действуют подобные установки в США, Японии, Китае. В настоящее время компании *Axens* и *Shell* совместно лицензируют технологию R2R в различных странах мира.

На рис. 4.15 представлена схема реакторно-регенераторного блока установки R2R.

Принцип работы реактора такой же, как на установке RCC. Закоксованный катализатор поступает сначала в первый регенератор *3*, работающий при 700 °С, где происходит частичный выжиг углерода (до 80 %) и полный выжиг водорода. Во втором регенераторе *4* температуру поддерживают ~900 °С при отсутствии паров воды. Здесь происходит полный выжиг кокса с катализатора. Второй регенератор *4* оборудован выносным циклоном и десорбером (зоной отдува катализатора от дымовых газов). Температура в реакторе составляет 510 °С, время контакта сырья с катализатором 1 с. Процесс позволяет перерабатывать остаточное сырье со значением коксуемости по Конрадсону до 10 % (мас.), причем содержание солей металлов в нем может увеличиваться до 50 мг/кг.

Качество остаточного сырья и ***выходы продуктов*** крекинга R2R характеризуют следующие показатели:

Сырье	
Плотность при 15,5 °С, кг/м³	896
Коксуемость по Конрадсону, % (мас.)	6,0
Содержание солей металлов (Ni + V), мг/кг	22,0

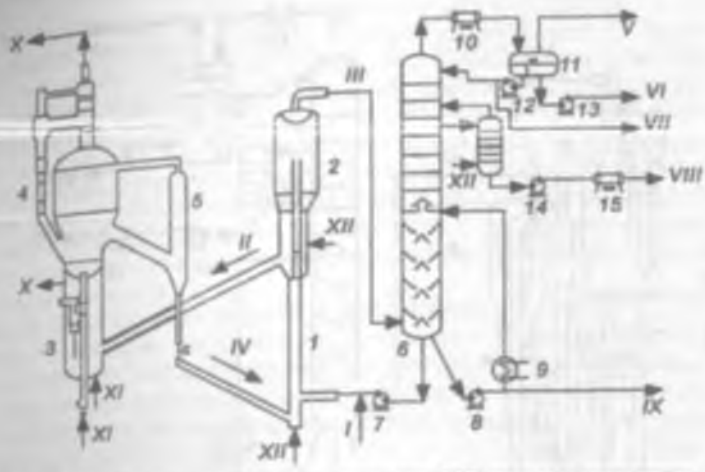


Рис. 4.15. Принципиальная схема установки R2R процесса каталитического крекинга с двумя регенераторами:

1 — лифт-реактор; *2* — реактор-сепаратор; *3* — первый регенератор; *4* — второй регенератор; *5* — холодильник катализатора; *6* — ректификационная колонна; *7, 8, 12–14* — насосы; *9* — пароподогреватель; *10, 15* — аппараты воздушного охлаждения; *11* — емкость; *I* — сырье; *II* — закоксованный катализатор; *III* — продукты реакции; *IV* — регенерированный катализатор; *V* — газ; *VI* — кислая вода; *VII* — бензин; *VIII* — легкий газойль; *IX* — тяжелый газойль; *X* — дымовые газы; *XI* — воздух; *XII* — пар

Выход продуктов:

сухой газ + H_2S, % (мас.)	4,7
сумма C_3–C_4, % (об.)	28,4
бензин (н.к.–220 °С), % (об.)	60,9
легкий газойль (220–343 °С), % (об.)	12,1
тяжелый газойль (выше 343 °С), % (об.)	5,7
кокс, % (мас.)	7,5

К основным преимуществам технологии R2R относят высокий выход бензина и улучшенный процесс регенерации, обеспечивающий глубокий выжиг кокса в условиях, исключающих термопаровую дезактивацию катализатора.

Компания *Shaw* (США) разработала и освоила технологию каталитического крекинга остаточного сырья (40 промышленных установок в мире). На рис. 4.16 показана схема реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга по технологии *Shaw*. Эту технологию отличают от технологии процесса R2R конструкции узлов ввода сырья и вывода продуктов из лифт-реактора.

Таким образом, следует отметить, что:

— каталитический крекинг — один из основных физико-химических процессов современной нефтепереработки; он обеспечивает высокую степень переработки НГС и вносит основной вклад в получение высокооктанового бензина и пропилена — важнейшего сырья нефтехимии;

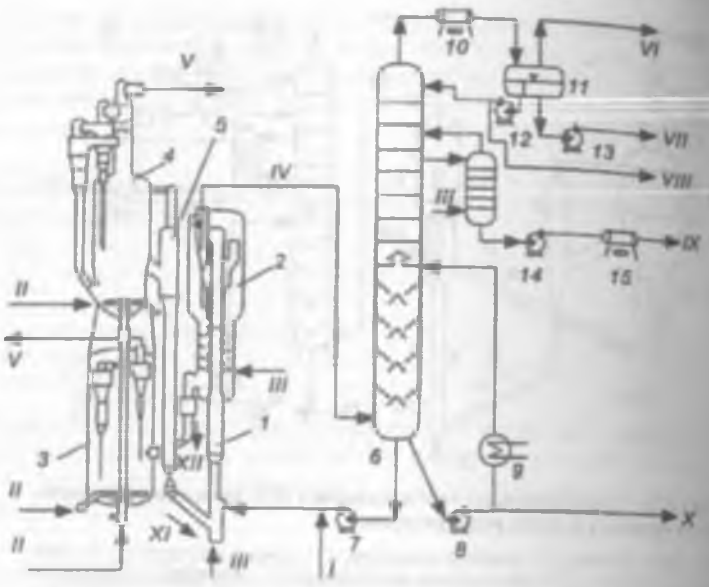


Рис. 4.16. Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока технологии фирмы *Shaw* процесса каталитического крекинга остаточного сырья:

1 — лифт-реактор; *2* — реактор-сепаратор; *3* — первый регенератор; *4* — второй регенератор; *5* — холодильник катализатора; *7, 8, 12–14* — насосы; *9* — теплообменник; *10, 15* — аппараты воздушного охлаждения; *11* — сепаратор; *I* — сырье (мазут); *II* — воздух; *III* — пар; *IV* — продукты реакции; *V* — дымовые газы; *VI* — газ; *VII* — вода; *VIII* — бензин; *IX* — легкий газойль; *X* — остаток; *XI* — регенерированный катализатор; *XII* — закоксованный катализатор

— основной тенденцией развития каталитического крекинга следует считать переработку все более тяжелого сырья с получением большего количества высокооктановых бензиновых, дизельных фракций и пропилена. Это вызывает необходимость создания производственно-технологических комплексов и придает процессу значительную технологическую гибкость, т. е. в зависимости от спроса появляется возможность работать по топливному или нефтехимическому вариантам.

4.1.7. ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В процессе каталитического крекинга получают углеводородный газ, жидкие продукты и кокс, отлагающийся на поверхности катализатора. В газе преобладают тяжелые (жирные) углеводороды, в основном ΣC_4, среди которых много изобутана и бутиленов.

Существенное значение при проведении процесса имеют выходы пропилена (сырья для алкилирования и процессов нефтехимии), изобутана и суммы бутиленов (сырья для алкилирования и производства метил- или этил-*трет*-бутилового эфиров — МТБЭ или ЭТБЭ).

Бензин каталитического крекинга (C_5–205 °С) содержит большое количество алкенов [до 35 % (мас.)] и аренов [до 25 % (мас.)]. Его октановое число составляет ~89–94 (ИОЧ) или ~80–85 (МОЧ) пунктов. Улучшения его октановых характеристик достигают подбором катализатора и ужесточением режима работы установок. Это сопровождается приростом выхода алкенов C_3–C_4, что благоприятно для увеличения ресурсов сырья алкилирования и получения высокооктановых оксигенатов. Однако, когда при жестких режимах крекируют тяжелое сырье, это приводит к образованию диеновых углеводородов во фракциях C_4–C_5. Диены отрицательно влияют на процесс алкилирования: увеличивают расход кислоты, снижают выход и качество алкилата.

Меры по ужесточению режима крекирования, подбору сырья и катализатора позволяют несколько (на 2–4 пункта) улучшить октановую характеристику по исследовательскому методу. Однако при этом в связи с ростом содержания алкенов в массе бензина возрастает разность между ИОЧ и МОЧ и октановый индекс компонента в целом улучшается незначительно (на 1,0–2,5 пункта).

Легкий газойль каталитического крекинга богат аренами, поэтому использовать его в качестве компонента товарного дизельного топлива без предварительного глубокого гидрирования затруднительно. Без предварительного облагораживания его применяют только в качестве компонента печного или котельного топлив.

Тяжелый газойль также богат аренами и представляет собой ценное сырье для получения технического углерода. Кроме того, он может быть использован в качестве сырья для получения электродного кокса на УЗК.

Кокс при каталитическом крекинге является побочным продуктом и в процессе регенерации его выжигают с поверхности катализатора, что существенно влияет на тепловой баланс процесса.

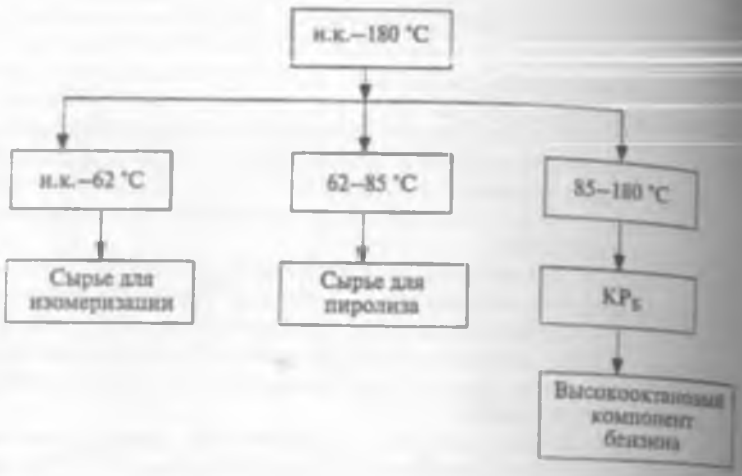
4.2. Каталитический риформинг

Каталитический риформинг — один из самых распространенных и крупнотоннажных процессов нефтепереработки, предназначенный для производства из низкооктановой бензиновой фракции высокоароматизированных дистиллятов, используемых или в качестве высокооктанового компонента товарного автобензина, или для выделения из них индивидуальных аренов: бензола, толуола, ксилолов.

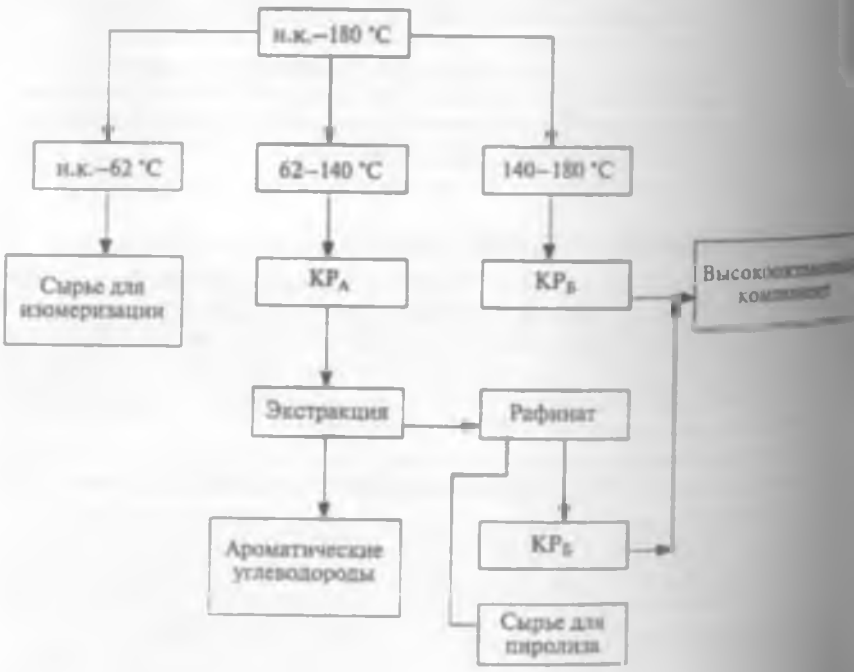
Теоретические и практические основы процесса риформинга бензина были заложены еще в 1911 г. работами русского химика Н. Д. Зелинского по дегидрированию нафтеновых углеводородов в присутствии платиновых и палладиевых катализаторов. В 30-х годах XX столетия советскими учеными Б. А.Казанским, Б. Л.Моллавским, В. И. Каржевым и другими была открыта реакция дегидроциклизации *н*-парафиновых углеводородов на металлах платиновой группы, оксидах хрома и молибдена.

Преимущество технологии риформинга состоит в том, что образующийся риформат не содержит сернистых, непредельных и азотистых соединений, имеет высокое октановое число, которое определено повышен-

Вариант I



Вариант II



ным содержанием в нем [50 % (мас.) и выше] аренов. Риформат содержит до 3–5 % (мас.) нежелательного с экологической точки зрения бензола. Но сегодня его научились достаточно квалифицированно удалять, либо "вырезая" из сырья риформинга бензолообразующую фракцию физическими процессами (например, фракционированием, экстракцией или адсорбцией цеолитами) на стадии подготовки сырья, либо удалять из риформата образовавшийся бензол с помощью физико-химических процессов (например, гидрированием или алкилированием) на стадии получения товарной продукции.

Другое важное достоинство процесса — образование дешевого водородсодержащего газа, необходимого для проведения термогидрокаталитических процессов нефте- и газопереработки.

Ниже представлены варианты схем риформинга с целью производства высокооктанового компонента бензина (вариант I) или ароматических углеводородов (вариант II). Основное различие этих схем — в риформировании различных по фракционному составу бензиновых фракций.

По первому варианту с атмосферной установки переработки нефти получают низкооктановую бензиновую фракцию н.к.–180 °С, которую разделяют на блоке вторичной перегонки бензина на бензиновые фракции н.к.–62, 62–85 и 85–180 °С. На бензиновый риформинг ($КР_Б$ — риформинг с получением максимального количества высокооктанового компонента бензина) поступает фракция 85–180 °С, фракцию н.к.–62 °С целесообразнее изомеризовать, а фракцию 62–85 °С не риформируют (низкий выход аренов), поэтому ее отправляют на пиролиз или в товарный бензин.

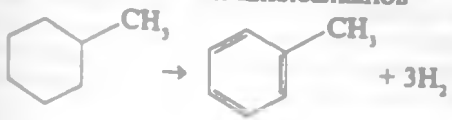
По второму варианту после вторичной перегонки бензина получают также три фракции: н.к.–62, 62–140 и 140–180 °С. Последнюю отправляют на бензиновый риформинг с получением высокооктанового компонента, фракцию н.к.–62 °С, как и в первом варианте, — на изомеризацию, а фракцию 62–140 °С — на риформинг с получением аренов ($КР_А$, "ароматический" риформинг). В риформате этой фракции сконцентрировано наибольшее количество бензола, толуола и ксилолов — основных аренов для нефтехимических процессов. Их выделяют из риформата экстракцией, после которой оставшуюся низкооктановую бензиновую фракцию (рафинат) используют как сырье для процессов риформинга или пиролиза.

4.2.1. ХИМИЗМ И ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА

Основная реакция каталитического риформинга — дегидрирование шестичленных циклоалканов с получением аренов. Она идет со значительным поглощением теплоты.

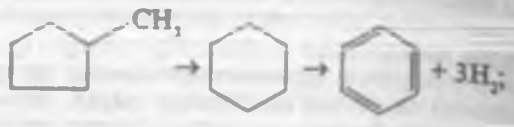
В условиях каталитического риформирования протекает следующая основная реакция:

— дегидрирование шестичленных циклоалканов



К числу основных реакций следует отнести также:

— дегидроизомеризацию пятичленных циклоалканов



— дегидроциклизацию алканов

$$C_7H_{16} \rightarrow C_6H_5CH_3 + 4H_2;$$

— циклодегидрирование алкенов

$$C_7H_{14} \rightarrow C_6H_5CH_3 + 3H_2$$

Наряду с перечисленными реакциями, приводящими к накоплению аренов, протекают также и другие: крекинг алканов с последующим гидрированием осколков; изомеризация алканов; изомеризация боковых цепей аренов; разрушение серо-, азот-, кислород- и металлорганических соединений; реакции конденсации аренов и алкенов.

Реакции конденсации приводят к образованию кокса и отложению его на катализаторе, вследствие чего происходит его дезактивирование. Поэтому процесс ведут в среде водородсодержащего газа (ВСГ).

В условиях каталитического риформинга наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительная этой реакции скорость дегидроизомеризации пятичленных нафтенов примерно на порядок ниже. Наиболее медленная из реакций ароматизации — дегидроциклизация парафинов, скорость которой на два порядка ниже и ее лимитирует наиболее медленная стадия — реакция циклизации.

Превращения алканов и циклоалканов в арены — обратимые реакции, протекающие с увеличением объема и поглощением теплоты. Следовательно, по правилу Ле Шателье–Брауна равновесная глубина ароматизации растет с повышением температуры и понижением парциального давления водорода. Однако промышленные процессы риформинга целенаправленно 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.

Тепловой эффект процесса — отрицательный. Его величина связана в основном с содержанием нафтеновых углеводородов в сырье и составляет ~250–630 кДж/кг.

4.2.2. КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА

Катализаторы, применяемые в процессе риформинга, должны выполнять две основные функции: дегидрирующую и кислотную.

Дегидрирующую функцию в катализаторе обычно выполняют металлы VIII группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (платина, палладий, никель). Наибольшие дегидрирующие свойства — у платины. Ее функция — ускорение реакций дегидрирования, что способствует

образованию аренов, непрерывному гидрированию и частичному удалению промежуточных продуктов реакций, ведущих к коксообразованию.

Платина на катализаторе риформинга не только ускоряет реакции гидрирования–дегидрирования, но и замедляет образование кокса на его поверхности. Обусловливается это тем, что адсорбированный на платине водород сначала диссоциирует, затем активный (атомарный) водород диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, ответственным за образование коксовых отложений. Коксогены гидрируют и десорбируют с поверхности. В этой связи скорость образования кокса при прочих равных условиях симбатно зависит от давления водорода. Поэтому минимальную концентрацию платины в катализаторах риформинга определяют необходимостью прежде всего поддерживать их поверхность в "чистом" виде, а не только с целью образования достаточного количества активных металлических центров на поверхности.

Содержание платины в катализаторе обычно составляет 0,3–0,6 % (мас.). При меньшем содержании платины происходит снижение устойчивости катализатора против ядов, при большем — идет усиление реакций деметилирования, а также реакций, ведущих к раскрытию кольца циклоалканов. Другим фактором, лимитирующим содержание платины в катализаторе, является ее дороговизна.

Активность катализатора, обусловленную платиной, можно регулировать подбором ее концентрации и уменьшением содержания ядов в сырье (например, его гидроочисткой перед риформингом), а также степенью диспергирования платины в носителе.

Кислотной функцией обладает носитель катализатора — оксид алюминия.

Наиболее широко в качестве носителя используют термостабильный оксид алюминия типа γ-Al_2O_3. Носитель должен иметь высокую степень чистоты, так как примеси (Na, Fe, Pb, Cu, As и др.) снижают каталитическую активность платины.

Кислотные свойства катализатора определяют его крекирующую и изомеризующую активность. Эти свойства особенно важны при переработке сырья с большим содержанием алканов (инициировании реакций гидрокрекинга и изомеризации парафинов, а также гидроизомеризации пятичленных циклоалканов в шестичленные, что при последующем их дегидрировании приводит к образованию аренов). Для усиления кислотной функции катализатора в его состав вводят галоген. В последнее время с этой целью чаще применяют хлор, раньше (изредка и сейчас) — фтор, который также стабилизирует высокую дисперсность платины, образуя комплексы с ней и оксидом алюминия. Преимущество хлора в том, что он в меньшей мере способствует реакциям крекинга (это особенно важно в условиях жесткого режима). Содержание хлора составляет 0,4–2,0 % (мас.). Потери катализатором хлора при его окислительной регенерации восполняются периодической или непрерывной подачей хлора с дозировкой 1–5 мг/кг сырья. Содержание фтора ограничено 0,3 % (мас.) для того, чтобы катализатор обладал оптимальной селективностью.

Кислотность катализатора имеет очень большое значение для достижения определенной глубины превращения сырья и получения продукта

с необходимым октановым числом при заданных длительности пребывания и температуре в реакционной зоне.

Катализаторы, сочетающие обе функции (и дегидрирующую, и кислотную), называют бифункциональными. На таких катализаторах осуществляют также реакции дегидроциклизации, особенно необходимые при переработке сырья с высоким содержанием парафиновых углеводородов. Надо иметь в виду, что обе функции катализатора способствуют также протеканию нежелательных побочных реакций полимеризации и коксообразования; ускорение последней происходит при повышении температуры и, особенно, при снижении давления в системе. Поэтому для достижения оптимальных результатов переработки того или иного сырья при выбранных условиях процесса необходимо найти оптимальное сочетание свойств бифункционального катализатора и условий восстановления его свойств в самом процессе риформинга.

Основными критериями для оценки катализаторов служат: объемная скорость подачи сырья, выход стабильного риформата (катализата), октановое число продукта или выход ароматических углеводородов, содержание легких фракций в риформате, выход и состав газа, срок службы катализатора.

Катализаторы риформинга можно разделить на моно-, би- и полиметаллические. В монометаллических катализаторах в качестве металла присутствует только платина, равномерно распределенная на поверхности носителя (оксида алюминия). Содержание платины в таких катализаторах повышенное [до 0,65 % (мас.)]. Эти катализаторы очень устойчивы к каталитическим ядам, но более дорогие, чем би- и полиметаллические катализаторы из-за высокого содержания платины. В настоящее время их не используют в промышленности.

Частичная замена платины происходит в би- и полиметаллических катализаторах на другие металлы, играющие роль промоторов. Используемые для промотирования металлы можно разделить на две группы: 1) металлы VIII группы: рений и иридий, известные как катализаторы гидрогенизации и гидрогенолиза; 2) металлы, практически неактивные в реакциях риформинга, такие как германий, олово и свинец (IV группа), галлий, индий и редкоземельные элементы (III группа) и кадмий (из II группы). Но эти промоторы могут стабилизировать высокую дисперсность платины.

К биметаллическим катализаторам относят платинорениевые и платиноиридиевые, содержащие 0,3–0,4 % (мас.) платины и примерно столько же рения и иридия. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав, точнее, кластер типа Pt–Re–Re–Pt–, который препятствует рекристаллизации — укрупнению кристаллов платины при длительной эксплуатации процесса. В промышленности больше используют рений.

Применение биметаллических катализаторов позволило снизить давление риформинга (от 3,5 до 2,0–1,5 МПа) и увеличить выход бензина примерно на 6 % отн.

Успешная эксплуатация биметаллических катализаторов возможна лишь при выполнении определенных условий:

— содержание серы в сырье риформинга не должно превышать 10^{-4} % (мас.), что требует глубокого гидрооблагораживания сырья в блоке предварительной гидроочистки;

— содержание влаги в циркулирующем газе не должно быть больше 10^{-3} % (мол.);

— при пуске установки на свежем и регенерированном катализаторе необходимо использование в качестве инертного газа чистого азота (полученного, например, ректификацией жидкого воздуха);

— для восстановления катализатора предпочтительно использование электролитического (чистого) водорода.

В конце XX в. многие компании перешли от биметаллических катализаторов риформинга к полиметаллическим, содержащим наряду с Pt еще два элемента, из которых один принадлежит к первой группе, а другой — ко второй. Например, если алюмоплатиновый катализатор промотируют рением, то в него вводят один из таких металлов, как Cu, Ag, Zn, In, Pb, Ge, редкоземельные — La, Ce, Nd и др. Носителем служит γ- или η-Al_2O_3.

Оксид алюминия с заданной кристаллической решеткой получают из гидроксида алюминия $Al(OH)_3$. Концентрации водных растворов солей, кратность перемешивания растворов, pH раствора, старение золя и геля оказывают влияние на такие свойства оксида алюминия, как текстура, механические свойства, активность и селективность.

Активные компоненты металлических фаз (Pt, Re и др.) наносят на оксид алюминия из растворов этих соединений в воде. При выборе метода нанесения металлической фазы на γ-Al_2O_3 стремятся обеспечить высокодисперсное распределение фаз активных металлов на поверхности носителя, которое обеспечивает их устойчивое состояние на поверхности носителя. Используют три способа нанесения активных металлических компонентов на носитель: адсорбцию из растворов, пропитку и соосаждение. Наиболее распространены адсорбция и пропитка.

Метод адсорбции активных компонентов из водных растворов, позволяющий регулировать степень дисперсности Pt-фазы и распределение активных компонентов в грануле носителя, является наиболее пригодным для получения высокоактивных, стабильных и селективных катализаторов. Способ нанесения активных компонентов на носители пропиткой их из водных растворов применяют для приготовления полиметаллических катализаторов риформинга в тех случаях, когда наряду с платиной на оксид алюминия наносят металлы, соли которых плохо сорбируются носителем. В этом случае носитель погружают в такой объем водного раствора, который может полностью заполнить его поровое пространство и содержит необходимую массу активных компонентов. После этого растворитель выпаривают, а катализатор прокаливают. Этот способ, иногда называют "сухой" пропиткой носителя. Но этот метод не всегда обеспечивает хорошее распределение металлов по поверхности носителя.

Сушка и прокаливание не оказывают влияния на распределение платины в грануле катализатора, но приводят к изменению концентрационного профиля хлора, так как хлор менее прочно связан с носителем. Различие в распределении платины и хлора может на поверхности носителя привести к недостаточной сбалансированности металлической и кислот-

ной функций катализатора. Условия прокаливания алюмоплатинового катализатора (температура, газовая среда) оказывают значительное влияние на степень дисперсности металлической фазы на поверхности носителя. Платиновые катализаторы риформинга должны обладать высокой термостабильностью в кислородсодержащей среде в процессе окислительной регенерации, так как выжиг коксовых отложений осуществляют при повышенных температурах кислородсодержащим газом, который в процессе регенерации катализатора значительно обогащается водяными парами. При таких условиях представляет практический интерес возможность повышения термостабильности катализатора введением в него хлора и металлических промоторов. Термическую стабильность частиц платины повышают такие металлические промоторы, как рений, олово или кадмий, используемые в промышленных катализаторах риформинга.

В качестве кислотного промотора в полиметаллических катализаторах используют только хлор, его содержание составляет 0,8–1,1 % (мас.). Хлор вводят в решетку оксида алюминия.

Приведенные в табл. 4.6 данные позволяют проследить эволюцию российских промышленных катализаторов риформинга за последние 50 лет. Первое поколение катализаторов ограничивалось ароматизацией преимущественно циклоалканов, а алканы практически не вовлекались в процесс риформинга. Весь прогресс развития технологий каталитического риформинга в последующие десятилетия состоял в обеспечении все большего участия алканов в образовании аренов, т. е. повышении селективности их ароматизации. В мире известны несколько катализаторных компаний, производящих катализаторы риформинга. Это компании *UOP* (США), *Axens* (Франция) и *Criterion* (США). В России успешно конкурируют с ними ОАО "Ангарский завод катализаторов", ЗАО "Промышленные катализаторы", производящие катализаторы на основе разработок НПО "Нефтехим" и Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Характеристики некоторых, используемых в промышленности катализаторов риформинга, приведены в табл. 4.7.

Из приведенной таблицы следует, что российские катализаторы по своим характеристикам не уступают зарубежным.

Дальнейшее совершенствование катализаторов риформинга ориентировано сегодня на увеличение срока их эксплуатации и улучшение техни-

Таблица 4.6. Характеристика промышленных катализаторов и сырья риформинга фракции 85–180 °С

Марка катализатора	Химический состав, % (мас.)			Содержание алканов в сырье, % (мас.)
	Pt	Re	Галоген	
АП-56	0,55	—	0,35 F	< 5
АП-64	0,62	—	0,8–0,9 Cl	15–20
КР-104	0,36	0,20	0,9 Cl	18–22
КР-108	0,36	0,36	0,9 Cl	20–25
REF	0,30	0,30	0,9–0,1 Cl	30–35
ПР-51	0,25	0,30	0,9–1,0 Cl	35–40
ПР-81А	0,25	0,30	0,9–1,0 Cl	35–40

Таблица 4.7. Сравнительные характеристики катализаторов риформинга и результаты процесса

Показатель	ПР-51 (Россия)	REF-23 (Россия)	R-86 (США, *UOP*)	RG-682 (Франция, *Axens*)
Давление в реакторе последней ступени, МПа	1,3–1,5	2,0–2,5	1,3–1,5	1,3–1,5
Выход, % (мас.):				
стабильного катализата	85–87	84–85	84–85	84–85
аренов	58–60	54–55	56–57	57–58
водорода	2,5–2,9	2,0	2,0–2,4	2,2–2,6
ИОЧ стабильного катализата, пункты	98–100	95–98	98–100	98–100
Содержание, % (мас.):				
Pt	0,23	0,25	0,25	0,30
Re	0,30	0,40	0,40	0,40
Удельная поверхность, $м^2/г$	250	250	180	210
Объем пор, $см^3/г$	0,65	0,8	0,38	0,61
Диаметр цилиндров катализатора, мм	1,6	1,8	1,6	1,6
Насыпная плотность, $кг/м^3$	680	700	730	690

ко-экономических характеристик, а также на повышение выхода и октанового числа катализата, гибкости всего процесса.

4.2.3. СЫРЬЕ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА

Преобладающая реакция процесса риформинга — дегидрирование нафтенов, поэтому предпочтительным сырьем служат бензиновые фракции с высоким содержанием циклоалканов. Выход бензина на таком сырье выше, чем на алкановом.

При риформинге бензиновых фракций из парафинистых нефтей преобладают реакции дегидроциклизации алканов и гидрокрекинга, позволяющие даже из низкооктанового парафинистого сырья получать высокооктановые катализаты в смеси с другими компонентами.

Присутствие в сырье риформинга алифатических алкенов крайне нежелательно, так как при этом водород в циркулирующем водородсодержащем газе нерационально расходуют на гидрирование алкенов. Поэтому для каталитического риформинга применяют в основном прямогонные бензиновые фракции, содержание которых в нефти составляет 15–25 % (мас.) и которые обычно состоят из 60–70 % (мас.) алканов, 30–40 % (мас.) циклоалканов. В риформате количество циклоалканов падает до 10 % (мас.), а аренов — возрастает с 0 до 55 % (мас.).

Фракционный состав сырья каталитического риформинга определяют исходя из целевого назначения процесса — получение высокооктанового компонента или аренов. Применение сырья с температурой начала кипения ниже 85 °С нежелательно, так как при этом происходит повышенное газообразование за счет протекания реакций гидрокрекинга и нет заметного увеличения степени ароматизации сырья, поскольку углеводороды C_6 превращаются в арены наиболее тяжело. Кроме того, примене-

ние такого сырья приведет к непроизводительной загрузке установки бензиновыми фракциями.

Поэтому фракции, выкипающие ниже 85 °С и имеющие [illegible] высокое октановое число, вовлекают в товарные бензины как компоненты в чистом виде или их направляют как сырье на процесс изомеризации.

Наличие в сырье фракций, выкипающих при температуре выше 180 °С, также нежелательно, так как при этом увеличивается отложение кокса на катализаторе в результате реакций уплотнения высококипящей части сырья, что приводит к снижению активности катализатора.

При производстве высокооктановых бензинов, особенно с ИОЧ = 95–100, каталитическому риформингу целесообразнее подвергать сырье утяжеленного фракционного состава с начальной температурой выкипания ~105 °С, так как это позволяет увеличить выход бензина риформата и одновременно водорода (рис. 4.17). Кроме того, такое технологическое решение позволяет убрать из сырья бензолообразующие компоненты и, тем самым, существенно снизить содержание бензола в риформате.

Если риформинг проводят для получения бензола и толуола, то сырьем служит узкая бензиновая фракция, выкипающая в пределах 85–105 °С. Бензол, как известно, получают из циклогексана, метилциклопентана и *н*-гексана, а толуол — из метилциклогексана, диметилциклопентана и *н*-гептана. Для получения суммарных ксилолов используют узкую фракцию, выкипающую в температурных пределах 105–127 °С.

С увеличением температуры кипения бензиновых фракций выход риформата постепенно возрастает, что особенно заметно при жестких условиях процесса (495 °С). Также повышаются выход аренов и октановое число риформата.

Так как температура кипения аренов на 10–15 °С выше, чем у алканов и циклоалканов, соответствующих им по числу углеродных атомов, то с целью снижения коксообразования температура конца кипения сырья риформинга должна быть ниже требуемой для риформата.

При риформинге аренов, т. е. наиболее коксообразующих компонентов сырья, содержание кокса на катализаторе непрерывно возрастает с увеличением их молекулярной массы. В случае циклоалканов наибольшее содержание кокса на катализаторе наблюдают при риформинге циклопентана и метилциклопентана. Наиболее низким коксообразованием характеризуются шестичленные циклоалканы в связи с легкостью их дегидрирования до бензола и его гомологов.

Сернистые соединения относят к числу основных дезактиваторов катализатора риформинга. Содержание серы в сырье этого процесса должно быть минимальным. Поэтому на всех установках риформинга существует на стадии

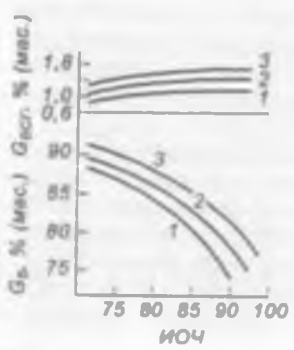


Рис. 4.17. Зависимость выходов бензиновой фракции $G_Б$ и ВСГ (водорода) $G_{ВСГ}$ при риформинге ромашкинской нефти от октанового числа по исследовательскому методу ИОЧ риформата:

1 — фракция 60–180 °С; *2* — фракция 85–180 °С; *3* — фракция 105–180 °С

подготовки блок гидроочистки сырья. Особенно чувствительны к соединениям серы платиноренниевые катализаторы, допустимое содержание которой в этом случае не должно превышать $1 \cdot 10^{-4}$ %. Отравляют катализатор также содержание азота [$0{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (мас.)] и влаги [$4 \cdot 10^{-4}$ % (мас.)].

При высоком содержании влаги в циркулирующем водородсодержащем газе (ВСГ) из катализатора вымывается активирующий его галоген (в виде HCl или HF), однако чрезмерно низкое ее содержание отрицательно влияет на свойства носителя (оксида алюминия). Поэтому содержание влаги в ВСГ поддерживают в пределах $(1{,}0–1{,}5)10^{-4}$ % (об.). Чрезмерно низкая влажность ВСГ может снизить продолжительность межрегенерационного цикла работы катализатора и выход жидких продуктов даже в большей степени, чем его повышенная влажность.

Соединения металлов — мышьяка, свинца, меди и др., содержание которых в бензиновых фракциях после гидроочистки невелико, накапливаются на катализаторе риформинга необратимо. Максимально допустимое содержание микропримесей мышьяка, свинца и меди в гидроочищенном сырье риформинга составляет $10 \cdot 10^{-4}$ % (мас.), а в негидроочищенном пусковом сырье — $50 \cdot 10^{-4}$ % (мас.).

4.2.4. ПАРАМЕТРЫ РЕЖИМА ПРОЦЕССА

В процессе каталитического риформинга важную роль играют такие параметры технологического режима, как температура, давление, объемная скорость подачи сырья и кратность циркуляции водородсодержащего газа. Особенностью каталитического риформинга является интенсивное поглощение теплоты, сопровождающее реакции дегидрирования нафтенов. Так, для парафинистого сырья отрицательный тепловой эффект составляет ~295–364, а для нафтенового — 410–670 кДж/кг сырья. Поэтому катализатор размещают в нескольких реакторах и между ними подогревают газосырьевую смесь в секциях печи. В первых по ходу сырья реакторах поглощение теплоты наивысшее, так как содержание нафтенов в сырье — наибольшее, в последнем же реакторе в основном протекают реакции гидрокрекинга. Целесообразно повышать температуру от первого реактора к последнему: в результате снижаем роль реакции гидрокрекинга в первых реакторах. Кроме того, общая глубина ароматизации зависит от правильного распределения катализатора между реакторами. Соотношение это обычно составляет 1 : (2–3) : (4–8); чем выше содержание алканов в сырье, тем больше катализатора приходится размещать в последнем реакторе.

Влияние давления. Оптимальные рабочие давления промышленного процесса риформинга бензиновых фракций до внедрения би- и полиметаллических катализаторов составляли:

— 2,0–3,0 МПа — для процессов, направленных на получение индивидуальных аренов;

— ~4,0 МПа (в последнем реакторе) — для процессов, целевыми продуктами которых являлись высокооктановые компоненты товарных бензинов.

Применение в последние годы современных катализаторов позволило на установках с неподвижным слоем катализатора снизить давление

до 1,5–2,0 МПа, а на установках с движущимся катализатором — до 1,5 МПа.

Повышение давления препятствует быстрому отравлению катализатора, частично это происходит вследствие того, что закоксовывание катализатора и чувствительность к отравлению вредными примесями с повышением давления значительно падают. Однако при этом снижается термодинамически возможный выход аренов и увеличивается скорость реакций гидрокрекинга и деалкилирования. В результате уменьшается выход водорода, жидких продуктов процесса и содержание в них аренов, одновременно повышается выход газов.

Снижение рабочего давления, а следовательно, и парциального давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации в сторону аренов и способствует увеличению скорости их образования.

Со снижением давления не только растет выход аренов, но и увеличивается выход газообразных углеводородов. Таким образом, селективность каталитического риформинга увеличивается. Эта закономерность справедлива и при риформинге более широких фракций для получения бензина с высоким октановым числом.

Однако при снижении давления резко возрастает скорость закоксовывания катализатора и, следовательно, сокращается рабочий цикл установки, поэтому для промышленной реализации процесса при пониженном давлении нужны усовершенствованные платиновые катализаторы риформинга — би- или полиметаллические. Применение биметаллических катализаторов, в первую очередь платинорениевых, медленнее закоксовывающихся и хорошо регенерирующихся, позволяет проводить процесс под давлением 1,5–2 МПа с периодической регенерацией, а также снизить соотношение водород : сырье, определяющее парциальное давление водорода.

Таким образом, снижение давления позволяет при меньших температурах получать более высокие выходы катализата и водорода, а также увеличить содержание водорода в циркулирующем ВСГ. Проведение риформинга на биметаллическом катализаторе при 1,5 МПа по сравнению с монометаллическим платиновым катализатором при 3,5 МПа позволило снизить температуру риформинга на 20 °С, повысить выход катализата на 9 % (мас.) и водорода на 1 % (мас.) и одновременно увеличить концентрацию водорода в циркулирующем в системе газе почти на 11 % (об.).

Влияние температуры. Температуру промышленных технологий риформинга обычно поддерживают в интервале 470–530 °С. С повышением температуры происходит ускорение всех основных реакций. Реакции ароматизации идут при 470–520 °С на платинорениевом и при 480–530 °С на платиновом катализаторах. С повышением температуры в процессе каталитического риформинга при прочих равных условиях понижаются выход стабильного катализата и содержание водорода в циркулирующем ВСГ, увеличиваются содержание аренов в катализате и его октановое число, а также отложения кокса на катализаторе. Кроме того, возрастает выход более легких углеводородов — пропана, бутана и изобутана (очевидно

вследствие усиления реакций гидрокрекинга углеводородов, как содержащихся в сырье, так и вновь образующихся в процессе риформинга).

Одновременно с повышением температуры растет и степень закоксовывания катализатора. Таким образом, температуру каталитического риформинга следует подбирать в сочетании с другими параметрами процесса; необходимо также обращать внимание на качество сырья и свойства катализатора.

Объемная скорость подачи сырья определяет удельную нагрузку реакционного объема по сырью; она характеризует длительность контакта реагирующих промежуточных продуктов риформинга с катализатором и составляет обычно 1–2 $ч^{-1}$.

Напомним, что объемной скоростью подачи сырья называют объем сырья, проходящий через единицу объема активного реакционного пространства (для риформинга — объема катализатора в час) за единицу времени; ее размерность $ч^{-1}$. Этот показатель можно повысить, увеличив расход свежего сырья или уменьшив загрузку катализатора. В результате уменьшаем длительность контакта реагирующих и промежуточных продуктов с катализатором. С повышением объемной скорости возрастает выход стабильного продукта и содержание водорода в циркулирующем газе, падает выход водорода, легких углеводородов и аренов. Таким образом, повышение объемной скорости сокращает ресурсы аренов при каталитическом риформинге, а выход бензина, хотя и растет, но октановое число его падает; давление насыщенных паров бензина, содержание в нем аренов и фракций, выкипающих до 100 °С, также уменьшается.

С увеличением объемной скорости подачи сырья преобладающую роль в процессе начинают играть более быстро протекающие реакции риформинга: дегидрирование циклоалканов, гидрокрекинг тяжелых алканов и изомеризация углеводородов C_4 и C_5. При этом одновременно снижается роль медленнотекущих реакций — дегидроциклизации, деалкилирования и гидрокрекинга легких углеводородов. Обычно на производстве подбирают такую объемную скорость, которая позволяет проводить процесс в определенном интервале значений давления и температуры и с заранее подобранной глубиной превращения сырья, не прибегая к частой регенерации катализатора.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа можно регулировать в достаточно широких пределах. Нижний предел определяют минимально допустимым количеством газа, подаваемого для поддержания требуемого парциального давления водорода; верхний — мощностью газокомпрессорного оборудования.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа — это отношение объема циркулирующего газа (при 0 °С и 0,1 МПа) к объему сырья (при 20 °С), проходящего через реактор в единицу времени [$м^3/(м^3$ сырья · ч)]. Кратность циркуляции газа выбирают таким образом, чтобы избежать интенсивного коксообразования. Оптимальная величина этого показателя во многом зависит от качества исходного сырья и назначения процесса риформирования.

Высокая степень (кратность) разбавления паров реакционной смеси водородсодержащим газом увеличивает продолжительность работы ката-

лизатора. Промышленные значения кратности циркуляции ВСГ поддерживают в пределах 900–1500 м^3 газа на 1 м^3 сырья при указанной концентрации водорода в ВСГ.

Чрезмерное повышение кратности циркуляции снижает глубину ароматизации, увеличивает нагрузку на компрессор и расход топлива в печи для подогрева газа. В результате эффективность процесса риформинга падает и растут эксплуатационные расходы по установке.

При уменьшении кратности циркуляции газа ускоряется коксообразование на катализаторах вследствие, главным образом, повышения парциального давления паров сырья.

Установлено, что на активность би- и полиметаллического катализаторов влияет также степень очистки водородсодержащего газа. При тщательной его очистке выход аренов только на 4–5 % ниже, чем при использовании чистого, электролитического водорода. Однако при применении неочищенного ВСГ потери аренов достигают 20 %.

Жесткость процесса обычно оценивают по значению октанового числа: чем оно выше, тем жестче режим. Из рассмотренных факторов наибольшее влияние на результаты риформинга оказывают давление и температура. Влияние остальных факторов меньше, однако, и их необходимо учитывать. В процессе эксплуатации даже при выдерживании заданного режима и при переработке сырья постоянного состава происходит постепенное снижение активности катализатора. Поэтому для получения продуктов нужного качества в намеченных количествах приходится по мере снижения активности катализатора вначале повышать температуру в реакторах, а затем проводить его регенерацию.

4.2.5. ПРОДУКТЫ РИФОРМИНГА

Как уже отмечалось, риформинг может работать в двух направлениях. Первое направление — получение высокооктанового компонента бензина и водорода. Второе направление — получение индивидуальных аренов (бензола, толуола и ксилолов) и водорода.

В первом случае получают риформат с уровнем ИОЧ ≈ 98–103.

Значения октановых чисел распределены по фракциям риформата неравномерно. Например, для 40 % (об.) отгона бензиновой фракции характерно минимальное значение октанового числа; причем его снижение может составлять до 50 пунктов (рис. 4.18).

Рис. 4.18. Распределение ИОЧ по фракциям риформата (по данным IFP)

Во втором в случае после экстракции получают индивидуальные арены необходимой чистоты и рафинат, который представляет собой смесь алканов и циклоалканов с низким октановым числом.

В процессе получают следующие продукты — риформат, углеводородный и водородсодержащий газы, которые в основном содержат предельные углеводороды — метан, этан, пропан, *н*- и изобутан. Водородсодержащий газ — ценный продукт риформинга и важнейший источник водорода на НПЗ.

Примерный групповой химический состав риформата из типичных прямогонных бензинов приведен ниже [% (мас.)]:

Арены	55–65
Алканы и циклоалканы	35–45
Алкены	1,0–1,5

4.2.6. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РИФОРМИНГА

Впервые процесс риформинга был осуществлен в промышленности в 1940–1941 гг. в США на алюмомолибденовых и алюмохромовых катализаторах при температуре 480–540 °С и давлении 1,0–2,0 МПа. Октановое число по моторному методу риформата составляло 77 пунктов, а его выход не превышал 60 % (мас.).

В 1949 г. появились алюмоплатиновые катализаторы на гамма-оксиде алюминия, которые коренным образом изменили процесс. Давление составило 1,4–7,0 МПа, температура 480–540 °С, блок гидроочистки отсутствовал, октановое число риформата составляло 79–80 по моторному методу. В качестве катализатора риформинга применяли монометаллический платиновый $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, подвергнутый хлорированию и осернению, который был стационарно расположен в реакторе.

В России первая полупромышленная установка каталитического риформинга на неподвижном слое катализатора была построена и пущена в эксплуатацию в 1953 г.

Современный риформинг — один из самых крупнотоннажных процессов нефтепереработки. Его доля в объеме мировой нефтепереработки составляет в среднем 14 %. Товарные автомобильные бензины содержат 35–50 % (мас.) риформата.

На зарубежных НПЗ сегодня в основном работают технологии риформинга, созданные по лицензиям компаний *UOP*, *Axens*, *Shell*, *Shevron*. Технология компании *UOP* — это технология риформинга с вертикально расположенными реакторами и движущимся катализатором. Технологии *Axens* и *Shevron* основаны на риформировании бензинов на стационарном слое катализаторов в горизонтально расположенных реакторах, отличающихся лишь конструктивно. Кроме того, компания *Axens* владеет лицензиями на промежуточные технологии — дуалформинг и октанайзинг. В России основными разработчиками технологий риформинга были ОАО "Леннефтехим" и "Ленгипронефтехим".

4.2.6.1. ТЕХНОЛОГИЯ РИФОРМИНГА СО СТАЦИОНАРНЫМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Производственно-технологический комплекс процесса риформирования бензиновых фракций на стационарном слое катализатора включает, как правило, три основные стадии:

— гидроочистку бензиновой фракции (стадия подготовки сырья);

— каталитический риформинг (основной физико-химический процесс);

— стабилизацию риформата (первый процесс на стадии получения товарной продукции).

Современные технологии физико-химического, термогидрокатализического процесса гидроочистки представлены в разделе 5.1.2.

Принципиальная схема промышленной установки риформинга приведена на рис. 4.19. Гидроочищенный бензин после насоса *1* с объемной скоростью ~1,5 $ч^{-1}$ проходит очистку от механических примесей на фильтрах, работающих поочередно и установленных перед теплообменником *2* (фильтры на схеме не показаны). Циркуляционный водородсодержащий газ риформинга из сепаратора *8* после компрессора *21* поступает на смешение с гидроочищенным бензином в теплообменник *2*. Далее нагретая газосырьевая смесь вводится в змеевик конвекционной камеры печи *3*, где происходит ее предварительный нагрев за счет тепла уходящих дымовых газов, покидающих камеры радиации. Перед каждым из реакторов *4*,

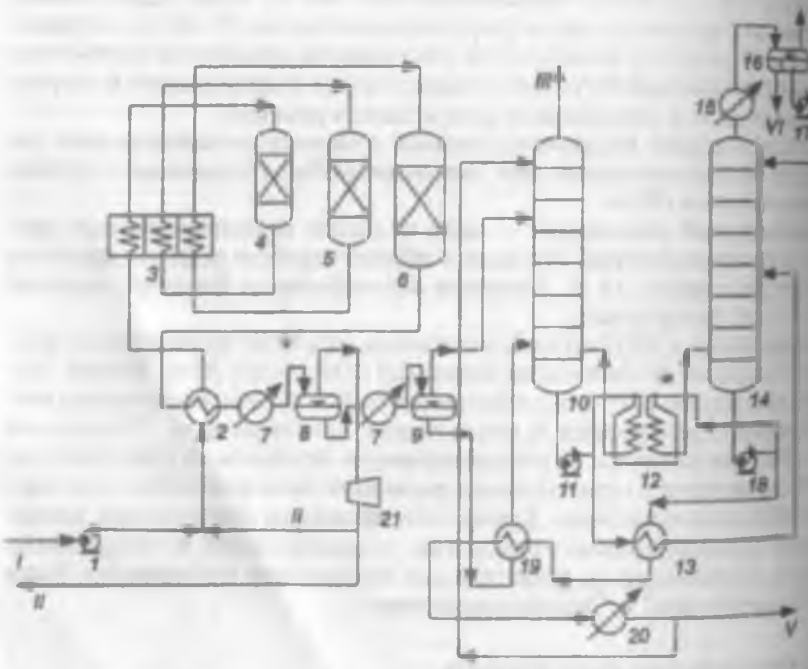


Рис. 4.19. Принципиальная схема установки риформинга со стационарным слоем катализатора:

1, 11, 17, 18 — насосы; *2, 13, 19* — теплообменники; *3* — многосекционная печь; *4–6* — реакторы; *7, 15, 20* — холодильники; *8, 9* — сепараторы; *10, 14* — колонны; *12* — печь; *16* — емкость; *21* — компрессор; *I* — гидроочищенный низкооктановый бензин; *II* — водородсодержащий газ; *III* — сухой углеводородный газ; *IV* — смесь сжиженного газа и легкого риформата; *V* — стабильный риформат; *VI* — конденсат

сырье нагревают в одной из секций печи *3* для компенсации эндотермического эффекта протекающих реакций. С целью обеспечения равной конверсии по реакторам и уменьшения коксообразования три реактора загружают катализатором в соотношении 1 : 2 : 4 или 1 : 3 : 8.

Температура в реакторах составляет 490–510 °С и она возрастает по мере закоксовывания катализатора для поддержания конверсии на прежнем уровне.

Кратность циркуляции ВСГ поддерживают на уровне 900–1500 м^3 ВСГ на 1 м^3 сырья. Такая большая кратность нужна для того, чтобы поддерживать в системе высокое парциальное давление водорода и тем самым подавлять побочные реакции уплотнения. Рабочий цикл установки составляет от 12 до 24 мес. между двумя регенерациями катализатора.

Газопродуктовую смесь из реактора *6* охлаждают сначала в продуктовом теплообменнике *2* до температуры 170 °С, затем в воздушном холодильнике *7*, после чего направляют в сепаратор высокого давления *8*, где происходит разделение газожидкостной смеси. Жидкую фазу сепаратора *8* (нестабильный катализат) закачивают в сепаратор низкого давления *9*, где из катализата выделяют углеводородный газ. Нестабильный катализат и углеводородный газ подают в колонну *10*, где проводят деэтанизацию нестабильного катализата, затем его нагревают в теплообменнике *13* и направляют в стабилизационную колонну *14*. Верхний продукт с температурой не выше 80 °С проходит сдвоенный конденсатор-холодильник *15* и поступает в емкость орошения *16*.

Для регулирования температурного режима верха колонны *14* из емкости *16* часть смеси сжиженного газа и легкого риформата насосом *17* подают на орошение колонны *14*. Сброс сухого углеводородного газа с колонн *10* и *14* направляют в топливную сеть установки. Стабильный риформат из нижней части колонны *14* проходит через теплообменники *13* и *19*, воздушный холодильник *20*, и под собственным давлением его откачивают с установки.

Температуру низа колонн *14* и *10* поддерживают с помощью циркуляции части нижнего продукта соответственно насосами *18* и *11* через нагревательную печь *12*. Многосекционная печь *3* работает на смешанном топливе.

Для поддержания высокой активности катализатора риформинга при нормальной работе установки, при пуске и регенерации катализатора необходима добавка определенных реагентов. При нормальной эксплуатации на установке предусмотрена схема подачи хлоридов и воды. Основная цель подачи хлоридов (дихлорэтана) — поддержание активности кислотных центров в структуре катализатора. Подаваемая вода способствует перераспределению хлоридов во всем слое катализатора. Во время процесса дихлорэтан постоянно подают с помощью насоса в гидрогенизат перед теплообменником *2* в количестве от 0,5 до 5 ppm. После регенерации катализатора дихлорэтан закачивают насосами перед реакторами *4–6*.

Ниже ***приведен материальный баланс*** [% мас.)] процесса на биметаллическом катализаторе:

Взято

Сырье (фракция 85–180 °С)	100,0
Итого	100,0

Получено

[illegible]	[illegible]
Водородсодержащий газ	5,3
В том числе водород	[illegible]
Сжиженный газ	4,5
Риформат	87,2
Итого	100,0

Водородсодержащий газ с содержанием водорода 80–90 % применяют при гидроочистке топлив и масел. Он имеет [в % (об.)] примерно следующий состав:

Водород	80,1
Метан	8,9
Этан	6,1
Пропан	3,3
Бутан	1,0
Пентан и выше	0,6

Сухой газ направляют в топливную сеть завода, на установку пиролиза или на производство водорода. Стабильную головку, представляющую собой смесь пропана, бутана и изобутана, подвергают фракционированию для использования в качестве нефтехимического сырья.

Средняя мощность установок риформинга 1,0–2,0 млн т/год, за рубежом существуют установки единичной мощности 2,7 млн т/год, в России — 0,3–2,0 млн т/год.

Регенерация катализатора. По окончании цикла реакции катализатор теряет активность вследствие отложения на нем кокса. Процесс регенерации осуществляют поэтапно. Сначала прекращают прием сырья на установку. При этом отключают блоки гидроочистки и стабилизации. Циркуляцию водородсодержащего газа в блоке риформинга продолжают для промывки системы от углеводородов. Далее постепенно сокращают подачу топлива в форсунки печи риформинга до их полного отключения. Систему постепенно охлаждают до 200 °С и прекращают циркуляцию водородсодержащего газа. Водородсодержащий газ сбрасывают через редукционные клапаны в топливную сеть. Из реакторов остаток паров углеводородов отсасывают вакуумным насосом. Затем систему продувают инертным газом в атмосферу. Далее реакторы заполняют инертным газом до давления 1 МПа, включают циркуляционный компрессор и постепенно разогревают при постоянной циркуляции инертного газа. При 250 °С добавляют воздух в таком количестве, чтобы объемное содержание кислорода в инертном газе не превышало 0,5 % в начале регенерации и 2 % в конце. Выжигание кокса проводят в две ступени: первая ступень при 250–300 °С, вторая — при 380–400 °С. После окончания выжигания кокса катализатор прокаливают при 500 °С. Затем систему охлаждают, циркуляцию инертного газа прекращают и сбрасывают его в атмосферу. После этого снова продувают систему водородсодержащим газом.

4.2.6.2. ТЕХНОЛОГИИ РИФОРМИНГА С ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

Все большее распространение получает технология с движущимся слоем катализатора [illegible] *UOP* и *Axens*. Высокая селективность используемых биметаллических катализаторов и их непрерывная регенерация позволяют проводить процесс в жестком режиме при избыточном давлении в реакторе порядка 0,8–0,9 МПа, что способствует увеличению выхода риформата до 88 % (мас.).

Технология риформинга *UOP* с непрерывной регенерацией получила название "CCR-риформинг". Эти технологические установки более экономичны при снижении рабочего давления с одновременным повышением глубины превращения сырья (рис. 4.20).

Сырье смешивают с циркулирующим водородсодержащим газом (ВСГ), подогревают в теплообменнике *13* и многосекционной печи *8* до температуры реакции и затем направляют в реактор *1*, где идет основная реакция — дегидрирование шестичленных циклоалканов, сопровождаемое большим поглощением тепла. Температура в первом реакторе падает на 70–80 °С, далее газосырьевую и продуктовую смесь вновь подогревают во второй секции печи *8* и подают в реактор *2*, где в основном идут реакции дегидроизомеризации пятичленных циклоалканов и завершаются реакции дегидрирования шестичленных циклоалканов. Температура во вто-

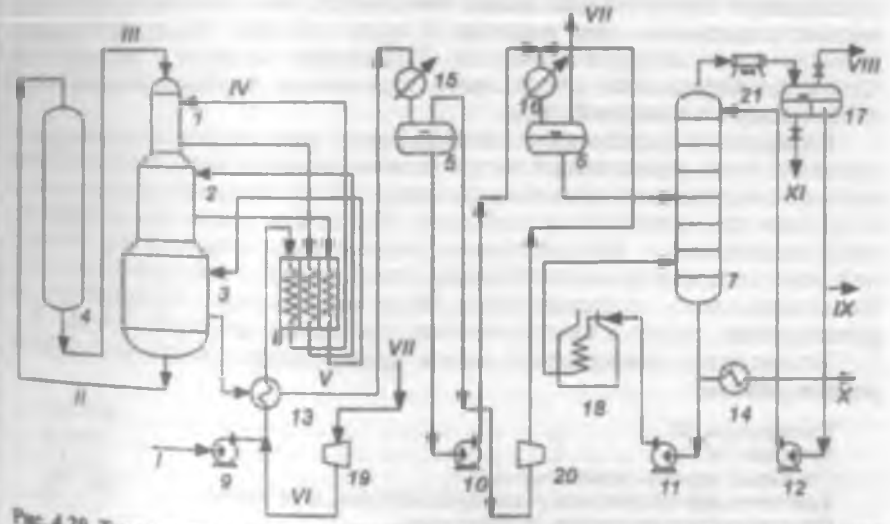


Рис. 4.20. Технологическая схема установки риформинга с движущимся слоем катализатора (CCR-риформинг):

1–3 — реакторы; *4* — регенератор катализатора; *5, 6* — сепараторы низкого и высокого давления; *7* — стабилизационная колонна; *8* — многосекционная печь; *9–12* — насосы; *13, 14* — теплообменники; *15, 16* — холодильники; *17* — емкость; *18* — печь; *19, 20* — компрессоры; *21* — аппарат воздушного охлаждения; *I* — сырье (бензин 85–180 °С); *II* — катализатор на регенерацию; *III* — регенерированный катализатор; *IV* — газосырьевая смесь; *V* — газопродуктовая смесь; *VI* — циркулирующий водородсодержащий газ; *VII* — избыточный водородсодержащий газ; *VIII* — сухой газ; *IX* — смесь сжиженного газа и легкого риформата; *X* — стабильный риформат; *XI* — конденсат

ром реакторе снижается менее резко — на 35—40 °С. После этого газо-рьевую и продуктовую смесь вновь нагревают в третьей секции печи *8* и на-правляют в реактор *3*. В этом аппарате заканчиваются реакции дегидри-изомеризации пятичленных циклоалканов и идет процесс гидроокси-га. Суммарные тепловые реакции в третьем реакторе тоже отрицательны, но много меньше, чем в первых двух случаях. Температура в реакторе падает на 20—25 °С.

Три реактора *1—3* расположены друг над другом и связаны между со-бой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катали-тор диаметром 1,6 мм свободно перетекает из реактора в реактор под дей-ствием силы тяжести. Из третьего реактора через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель пневмотран-порта и азотом подается в бункер-накопитель регенератора *4*. На некото-рых установках риформинга работает четвертый реактор, где идет изоме-ризация парафиновых углеводородов.

Сухой газ выводят в топливную сеть, а сжиженный газ направляют в товарный парк.

Газопродуктовая смесь проходит через сепараторы низкого *5* и высо-кого *6* давления, стабилизационную колонну *7*, далее риформат отка-чивают на бензосмесительную станцию для приготовления товарных авто-мобильных бензинов. Газ с сепаратора *5* компремируют компрессором до 1,5 МПа, вновь смешивают с жидкой фазой сепаратора *5* и разделяют в сепараторе *6* высокого давления. Это снижает унос бензина с ВСГ и по-вышает содержание в нем водорода. С верха колонны *7* выводят газожид-костную смесь, которую в емкости *17* разделяют на сухой и жирный газ. Сухой газ направляют в топливную сеть завода; жирный газ сжижают и откачивают в товарный парк.

Регенератор представляет собой аппарат с радиальным потоком реге-ционных газов, разделенный на три технологические зоны. В верхней при мольном содержании кислорода не менее 1 % производится выжиг кокса в среднем при содержании кислорода 10—20 % и подаче хлорорганиче-ских соединений — окислительное хлорирование катализатора. В нижней зоне катализатор дополнительно прокаливают в токе сухого воздуха. Разобщение зон — гидравлическое. Часть катализатора, направляемая на регенерацию, сушку и восстановление, составляет примерно 0,4—0,5 %.

Установки с движущимся слоем катализатора имеют следующий ***режим работы***:

Температура, °С	495—540
Давление, МПа	0,9—1,2
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,5—1,9
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, $м^3/м^3$ сырья	800—900
Распределение катализатора по реакторам	1 : 2 : 4
Октановое число (ИОЧ) продукта	100
Содержание ароматических углеводородов в продукте, % (об.)	55—58

Ниже приведен ***материальный баланс*** установки риформинга с движу-щимся слоем катализатора:

Взято	
Сырье (фракция 85—180 °С), % (мас.)	100,0
Итого	100,0

Получено	
Углеводородный газ (C_1—C_2)	5,1
Водородсодержащий газ	3,5
В том числе водород	2,1
Сжиженный газ (C_3—C_4)	3,4
Риформат	88,0
Итого	100,0

Риформинг с движущимся слоем катализатора обеспечивает постоян-но высокие выход бензина и значение его октанового числа (ИОЧ до 105), а также максимальный выход водорода при малой жесткости процесса.

На современных НПЗ стремятся перевести установки риформинга с неподвижным слоем катализатора на установки с движущимся слоем катализатора.

Компания *Axens* разработала две такие технологии. Это технологии "***дуалформинг***" и "***октанайзинг***", которые предусматривают снижение ра-бочего давления по сравнению со схемой риформинга с неподвижным сло-ем катализатора, что дает преимущества по качеству продукта. Снижение давления приводит к уменьшению крекируемости сырья, что обеспечи-вает увеличение выхода целевых продуктов риформинга и, особенно, ВСГ. При этом подавляют также реакции деалкилирования, в ходе которых тя-желую "ароматику" превращают в бензол. Естественно, это приводит к сни-жению содержания бензола в продуктах риформинга и, кроме того, позволяет уменьшить давление насыщенных паров риформата и, что осо-бенно важно, увеличить выход водорода.

Технология "дуалформинг" позволяет модернизировать риформинг с неподвижным слоем катализатора. Основное отличие — монтаж четвер-того нового реактора с системой непрерывной регенерации катализатора. Циркуляция катализатора происходит только между четвертым реактором и регенератором.

Одно из преимуществ этой технологии — максимальное использова-ние имеющегося оборудования в традиционной технологической схеме установки. Предусмотрен монтаж нового реактора с системой непрерыв-ной циркуляции катализатора, интегрированного в имеющуюся реакци-онную систему. Необходимо также смонтировать новую печь и дополни-тельный компрессор для водорода.

В результате среднее давление в реакторах снижается с 2,6 до 1,5 МПа. Чтобы обеспечить необходимый срок службы катализатора, устанавлива-ют ловушку для улавливания серы в жидкой фазе. Благодаря использова-нию системы непрерывной регенерации катализатора новый реактор мо-жет работать в режиме высокой жесткости для достижения требуемого октанового числа.

Технология "дуалформинга" позволяет увеличить выход риформата и водорода, а также улучшить качество продукта, приближаясь по этим показателям к технологиям с непрерывной регенерацией катализатора, но при низких капитальных затратах.

Технология "октанайзинг". Позволяет реконструировать риформинг с неподвижным слоем катализатора за счет замены существующей реак-ционной секции на новую систему с непрерывной регенерацией катали-затора. Предусмотрена также замена печи и ряда теплообменников.

Добавляют еще один компрессор для циркуляции водорода. Рабочие параметры выбирают так, чтобы можно было использовать рециркуляционный компрессор. Используют имеющиеся сырьевой насос, секции разделения и стабилизации продуктов риформинга.

Оригинальная система циркуляции катализатора в сочетании с контуром непрерывной регенерации позволяет расположить реакторы рядом друг с другом, что упрощает содержание и текущий ремонт оборудования (рис. 4.21).

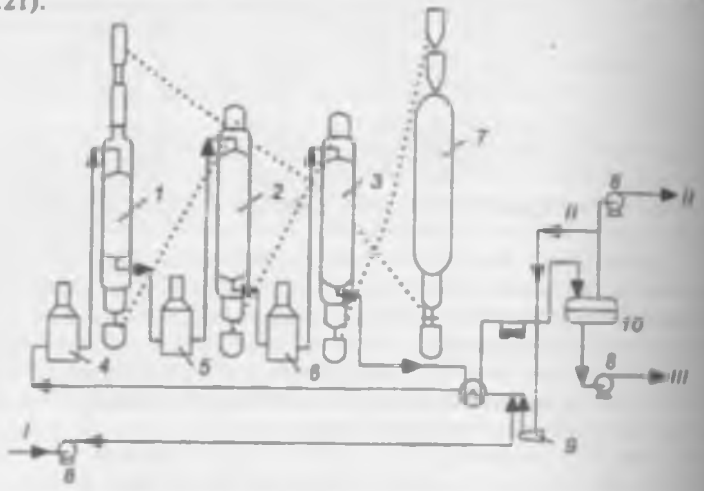


Рис. 4.21. Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока технологии "октанайзинг":

1–3 — реакторы; *4–6* — печи; *7* — регенератор; *8* — насосы; *9* — рециркуляционный компрессор; *10* — сепаратор высокого давления; *I* — сырье; *II* — водородсодержащий газ; *III* — нестабильный бензин

Схема процесса "октанайзинг" отличается от схемы с неподвижным слоем катализатора тем, что предусмотрена транспортировка катализатора из одного реактора в другой, а из третьего реактора в регенератор и возврат регенерированного катализатора в реактор *1*.

Систему транспорта катализатора между реакторами осуществляют с помощью водорода, а между реакторами и регенератором — с помощью азота. На линиях транспорта катализатора не используют задвижки. Характерны очень низкие потери катализатора от истирания. Секция регенерации катализатора состоит из четырех независимых зон: первичного сгорания, конца сгорания, окисления хлористых соединений и проливания. Системы современного контроля и анализа на потоке обеспечивают эффективную регенерацию катализатора. В любой момент времени только ~15 % катализатора пребывает в регенераторе и в системе циркуляции катализатора.

Ниже приведены расчетные выходы и рабочие параметры процесса октанайзинг:

Среднее давление в реакционной секции, МПа 0,7
Выход продуктов, % (мас.):
углеводородные газы, в том числе, водород 12,6
риформат (C_5–180 °С) 87,4

Октановое число риформата составляет около 100,0 пунктов по исследовательскому методу.

К технологическим преимуществам технологии "октанайзинг" относят максимальную гибкость в отношении выходов продуктов риформинга и ВСГ, а также самое низкое значение давления из всех приведенных вариантов. Все количество катализатора непрерывно регенерируют, в отличие от технологии "дуалформинг", в результате чего срок службы катализатора возрастает по сравнению с другими технологиями. Увеличение энергозатрат связано, главным образом, с монтажом дополнительных печи и водородного компрессора. Реконструкция с использованием технологии "дуалформинг" требует меньше затрат, обеспечивает улучшение характеристик риформата (например, увеличение ИОЧ) с минимальными затратами. Однако этот вариант ограничен размерами площадки и не всегда оправдан с экономической точки зрения.

Обсуждаемые варианты реконструкции установок каталитического риформинга отличны друг от друга размерами инвестиций, объемом энергозатрат, а также выходами продуктов (табл. 4.8). Самые низкие инвестиции характерны для технологии "дуалформинг".

Таблица 4.8. Сравнительные характеристики двух вариантов реконструкции установок риформинга

Показатель	Процесс риформинга	
	"дуалформинг"	"октанайзинг"
Мощность, тыс. м³/сут	20	114
Выход, % (мас.):		
водорода	2,4	3,1
риформата	81,9	87,4
Инвестиции, млн долл.*	15,5	35,0
Затраты на катализатор и теплоэнергоснабжение, млн долл.	4,6	6,8
Прирост от продажи продукции, млн долл.	12,3	24,7

*На оборудование и его монтаж.

Технология "октанайзинг" позволяет увеличить выход риформата и повысить качество продуктов. При этом аппараты реакторного блока заменяют полностью, что делает инвестиции более высокими, чем в других вариантах.

4.2.7. ТЕХНОЛОГИИ РИФОРМИНГА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АРЕНОВ

При работе установок риформинга для получения ароматических углеводородов режим процесса должен быть жестким. Это особенно важно для получения бензола и толуола, поскольку ароматизация углеводородов C_6–C_7 происходит труднее, чем более тяжелой части сырья. Ужесточение режима достигают снижением давления и повышением температуры.

Продукт, получаемый в результате каталитического риформинга прямогонного бензина, содержит от 50 до 70 % (мас.) аренов, остальное составляют циклоалканы, *н*-алканы и изоалканы. Выделить из такой смеси арены обычной ректификацией невозможно, так как они образуют с алканами и циклоалканами нераздельнокипящие (азеотропные) смеси. Для такого разделения применяют процесс экстракции.

Сырьем "ароматического" риформинга служат прямогонные бензиновые фракции 62–105 °С для получения бензола и толуола и бензиновые фракции 105–140 °С — ксилолов и этилбензола.

Установки риформинга для получения аренов имеют дополнительный реактор для гидрирования алкенов, присутствующих в риформате, а также блоки экстракции и ректификации.

Гидрирование проходит на алюмоплатиновом катализаторе, содержащем 0,1 % (мас.) платины. Далее риформат поступает на блок экстракции и затем на блок ректификации.

К основным технологическим параметрам экстракции относят температуру, давление, содержание воды в растворителе, соотношения растворитель : сырье и рисайкл : сырье, количество воды, подаваемой в отпарную колонну.

При повышении температуры растет растворяющая способность растворителя, но одновременно падает его селективность (избирательные свойства растворителя в отношении ароматических соединений). Для компенсации этого необходимо увеличивать соотношение рисайкл : сырье, т. е. снижать производительность установки по свежему сырью. При понижении температуры экстракции растворяющая способность растворителя падает, для компенсации этого надо увеличивать соотношение растворитель : сырье. Увеличение содержания воды в растворителе ухудшает его растворяющую способность, но повышает селективность. Однако это вызывает необходимость увеличения циркуляции растворителя; уменьшение концентрации воды требует увеличения расхода рисайкла. Подача рисайкла в нижнюю часть экстракционной колонны обеспечивает повышение концентрации аренов в насыщенном растворителе, выводимом из экстракционной колонны.

В качестве растворителей применяют диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, сульфолан, N-метилпирролидон. Физико-химические свойства промышленных растворителей (ρ — плотность при 20 °С; *M* — молекулярная масса; $T_з$ — температура застывания; $T_к$ — температура кипения) приведены ниже:

	ρ, кг/м³	*M*	$T_з$, °С	$T_к$, °С
Диэтиленгликоль $C_4H_{10}O_3$	1118,4	106,12	-10,0	245,5
Триэтиленгликоль $C_6H_{14}O_4$	1125,4	150,17	–7,2	287,4
Сульфолан $C_4H_8SO_2$	1262,0 (при 30 °С)	120,00	28,9	283,0

Наиболее распространенные экстрагенты аренов — ди- и триэтиленгликоли. Их широкое применение связано с высокими избирательностью, растворяющей способностью и сравнительной дешевизной. Ди- и триэтиленгликоль близки по физико-химическим свойствам. Это бесцветные вязкие жидкости без запаха. Они безопасны в пожарном отношении, нетоксичны, хорошо растворяются в воде, спирте, эфире, ацетоне. Триэтиленгликоль по сравнению с диэтиленгликолем обладает более высокими избирательностью и растворяющей способностью по отношению к аренам.

Весьма перспективными заменителями диэтиленгликоля являются N-метилпирролидон, наиболее полно удовлетворяющий требованиям к растворителю для промышленного применения, и сульфолан, обладающий хорошей избирательностью и достаточно высокой критической температурой растворения при удовлетворительной совокупности других свойств.

Ниже приведены примерные показатели работы блока экстракции аренов из катализата риформинга диэтиленгликолем (ДЭГ) и триэтиленгликолем (ТЭГ):

	ТЭГ	ДЭГ
Соотношение, % (мас.):		
растворитель : сырье	7,8 : 1	11,7 : 1
рисайкл : сырье	0,45 : 1	0,48 : 1
Температура сырья на входе в экстракционную колонну, °С	47	49
Давление в экстракционной колонне, МПа	0,8	0,8
Температура в отгонной колонне, °С:		
вверху	109	110
внизу	148	149
Содержание воды в растворителе, % (мас.)	9,3	10,2

Качество экстракта контролируют с помощью метода хроматографии или по значениям показателей преломления. Температура экстракции в зависимости от сырья и растворителя составляет 20–75 °С. В результате экстракции на установках получают следующие продукты: бензол, толуол, ксилол, высшие арены и деароматизированный бензин (рафинат), состоящий на 95 % из алканов (МОЧ ≈ 45). Рафинат используют для получения растворителей и как сырье для пиролиза. При этом высшие арены могут быть направлены на извлечение псевдокумола.

Ксилольная фракция бензинов риформинга имеет обычно следующий состав:

	Содержание, % (мас.)	$T_{кип}$, °С
Этилбензол	21,2	136,2
п-Ксилол	18,3	138,4
м-Ксилол	40,4	139,1
о-Ксилол	20,1	144,4

Далее *о*-ксилол выделяют методом четкой ректификации, а *п*-ксилол — методом низкотемпературной кристаллизации.

Данные арены служат для получения лекарств, красителей, синтетических моющих средств, волокон, каучуков, присадок, пластмасс и многих других продуктов.

Бензол служит сырьем для получения синтетических волокон, синтетического каучука, пластических масс и др. Толуол применяют для получения тринитротолуола, диизоцианата и бензола, в качестве растворителя и пластификатора каучуков, в производстве моющих средств, капролактама и др. *о*-Ксилол служит сырьем для производства фталевого ангидрида, *п*-ксилол — для синтеза терефталевой кислоты (получаемой в производстве синтетического волокна — лавсана) и производства полиэтилентерефталата; *м*-ксилол — для получения изофталевой кислоты и на ее основе — алкидных смол; этилбензол — для получения стирола. Би- и трициклические арены без длинных боковых цепей являются ценным сырьем для получения сажи. На рис. 4.22 показана принципиальная схема установки экстракции аренов диэтиленгликолем из риформата фракции 62–105 °С.

Основной аппарат на установке — экстракционная колонна *1*, снабженная перфорированными тарелками. Сырье насосом *11* вводят в середину экстракционной колонны *1*, в верхнюю часть которой подают водный 93%-ный раствор ДЭГ. С верха колонны *1* уходит рафинатный раствор, его охлаждают в теплообменнике *12*, холодильнике *21*, собирают в емкость *22* и направляют на водную промывку от ДЭГ в рафинатную

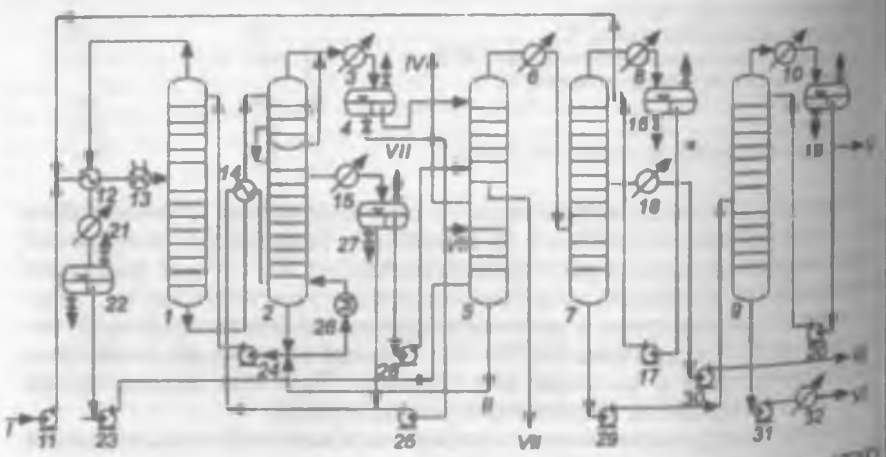


Рис. 4.22. Принципиальная схема установки экстракции аренов диэтиленгликолем (ДЭГ) из риформата фракции 62–105 °С:

1, 2, 5, 7, 9 — колонны; *3, 6, 8, 10, 15, 18, 21, 32* — холодильники; *4, 16, 19, 22, 27* — емкости; *11, 17, 20, 23–25, 28–31* — насосы; *12, 14* — теплообменники; *13* — пароподогреватель; *26* — кипятильник; *I* — сырье; *II* — ДЭГ; *III* — бензол; *IV* — рафинат; *V* — толуол; *VI* — ксилольная фракция; *VII* — вода

секцию колонны *5*. Затем рафинат с верха секции выводят с установки, а с низа той же секции откачивают водный раствор ДЭГ, который возвращают в колонну *1*. Раствор аренов в диэтиленгликоле с низа колонны *1* направляют в колонну *2* для регенерации ДЭГ водяным паром, который подают в низ колонны *2*. Регенерированный ДЭГ из колонны *2* возвращают в колонну *1*. Экстрактный раствор через холодильник *15* уходит на водную промывку от ДЭГ в экстракционную секцию колонны *5*. С верха колонны *5* концентрат аренов поступает в колонну *7* для отделения бензола. Остаток разделяют в колонне *9* с целью получения толуола и ксилольной фракции.

Материальный баланс установки экстракции [в % (мас.) на риформат] приведен ниже:

Взято	
Сырье (фракция 62–105 °С)	100,0
Итого	100,0
Получено	
Бензол	10,9
Толуол	16,5
Ксилол и этилбензол	4,5
Рафинат	66,6
Потери	1,5
Итого	100,0

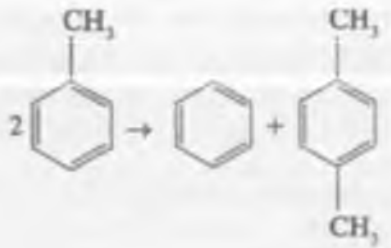
Возрастающая год от года потребность народного хозяйства в полимерных материалах требует увеличения объема производства индивидуальных аренов. Для этого на комплексах нефтепереработки и нефтехимии создаются специальные производства аренов. В их состав входят следующие секции:

1) секция гидроочистки и риформинга бензиновой фракции 85–140 °С;
2) секция экстракции бензола и толуола;
3) секция деалкилирования толуола с получением бензола 85–90%-ной чистоты;
4) секция получения бензола и ксилолов путем реакции трансалкилирования;
5) секция выделения *п*-ксилолов из смеси суммарных ксилолов (процесс "Парекс");
6) изомеризация смеси этилбензола и *м*-ксилола с получением *о*- и *п*-ксилолов;
7) фракционирование аренов.

Работа первой и второй секций описана в разделах 4.2.6.2, 4.2.7 и 5.2.1. Третья секция предназначена для проведения реакции термогидроалкилирования толуола, которая проходит при температуре 666–755 °С, давлении 3 МПа:

$$C_7H_8 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$$

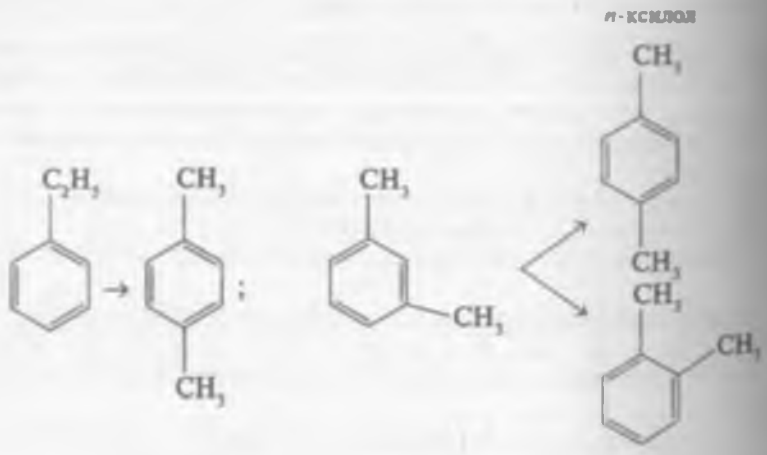
Четвертая секция: протекающий в ней процесс предназначен для проведения реакции трансалкилирования в среде циркулирующего водорода на платиновом катализаторе при температуре 500 °С, давлении 3 МПа:



п-ксилол

Пятая секция — в ней протекает процесс выделения *п*-ксилолов из смеси путем адсорбции на цеолитах. В качестве десорбента применяют смесь *п*-диэтилбензола и нормальных алканов C_{11}—C_{13}. Температура адсорбции ~170 °С, давление ~2 МПа.

Шестая секция — в ней идет изомеризация смеси этилбензола и *м*-ксилола на платиновом катализаторе в среде циркулирующего водородсодержащего газа при температуре 400—445 °С и давлении 1,4—2,4 МПа:



п-ксилол *м*-ксилол *о*-ксилол

Материальный баланс комплекса получения аренов (% мас.) следующий:

Взято	
Сырье (фракция 85–140 °С)	100,0
Итого	100,0
Получено	
Топливный газ	15,7
Водородсодержащий газ	2,0

Нестабильная головка	5,9
Бензол	14,2
о-Ксилол	18,5
м-Ксилол	18,5
Ароматические углеводороды C_9 и выше	1,1
Рафинат	23,1
Потери	1,0
Итого	100,0

На российских НПЗ функционируют два типа технологий по разделению суммарных ксилолов. В ОАО "Киришинефтеоргсинтез" предварительно с помощью ректификации отделяют *о*-ксилол, затем кристаллизацией и центрифугированием выделяют из кубового остатка *п*-ксилол и в дальнейшем изомеризуют фугат (смесь *м*-ксилола и этилбензола) в *о*-ксилол с возвращением продукта на ректификацию. В ОАО "Газпромнефть–Омский НПЗ" и в ОАО "Уфанефтехим" реализованы мощные технологические комплексы по экстракции аренов из риформированной фракции 85–140 °С сульфоланом и очистке глиной суммарных ксилолов с дальнейшим выделением *о*-ксилолов с помощью ректификации, а *п*-ксилолов — по адсорбционной технологии "Парекс". Последующая изомеризация *м*-ксилола и этилбензола в *о*- и *п*-ксилолы осуществлена по технологии "Изомар".

Ограниченное применение имеет разработанная в Институте катализа СО РАН технология "Цеоформинг" на цеолитсодержащем катализаторе, не содержащем благородные металлы, который превращает низкооктановые бензины в высокооктановые. При этом ИОЧ риформата возрастает на 11–15 пунктов и получаемый газ на 86–90 % (мас.) состоит из пропан-бутановой фракции. Процесс протекает при температуре 360–480 °С и давлении 1,6 МПа. Он имеет промышленное значение только в случае потребности в жирных газах, получаемых в большом количестве. Бензин образуется с высоким октановым числом ИОЧ ≈ 92, но в существенно меньших количествах, чем при риформинге.

4.2.8. АППАРАТУРА И ОБОРУДОВАНИЕ УСТАНОВОК КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Реактор — это цилиндрический аппарат, выполненный из стали. В верхней его части расположен штуцер для ввода газосырьевой смеси. Применяют реакторы как с аксиальным (осевым) вводом газосырьевой смеси, так и с радиальным вводом. В случае осевого ввода сырье входит через штуцер *5*, проходит через катализатор сверху вниз и выходит через нижний штуцер *6* (рис. 4.23, *а*). Входной штуцер *5* снабжен устройством *7* для равномерного распределения потока по всему сечению аппарата. В случае радиального ввода (рис. 4.23, *б*) от штуцера *6* вниз по центру аппарата проходит перфорированная труба, конец которой заглушен. Поток газа и сырья направляют через катализатор от стенок аппарата к центру по радиусам. Реакторы с радиальным вводом имеют значительно меньшее гидравлическое сопротивление, чем реакторы с аксиальным вводом. Обычно первым по ходу сырья устанавливают реактор с аксиальным вводом,

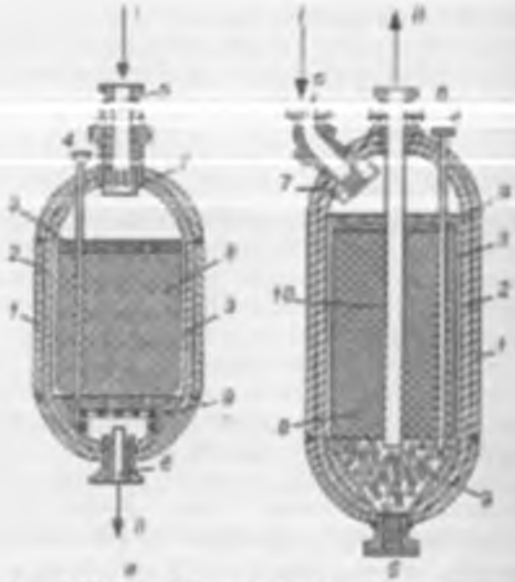


Рис. 4.23. Схемы реакторов риформинга с аксиальным (*а*) и с радиальным (*б*) вводом газосырьевой смеси:

1 — корпус; *2* — футеровка; *3* — перфорированный стакан с сеткой; штуцеры; *4* — для термопары; *5* — для ввода газосырьевой смеси; *6* — для вывода газопродуктовой смеси; *7* — распределитель; *8* — катализатор; *9* — фарфоровые шары; *10* — перфорированная труба с сеткой; *I* — газосырьевая смесь; *II* — газопродуктовая смесь

чтобы задержать в верхнем слое катализатора продукты корроди[illegible] тальные реакторы имеют радиальный ввод для того, чтобы снизить [illegible] гидравлические сопротивление системы реакторного блока. Водор[illegible] 525 °С и 2–4 МПа вызывает водородную коррозию металла, поэтом[illegible] внутри металлическая стенка корпуса реактора *1* защищена футеров[illegible] из торкрет-бетона. Кроме того, внутри реактора устанавливают ста[illegible] перфорированный стакан *3*, между стенкой которого и стенкой [illegible] существует газовый слой. Нарушение футеровки *2* приводит к пер[illegible] и разрушению стенки реактора. Необходимо постоянно контро[illegible] вать температуру внешней поверхности металла (она должна [illegible] не более 150 °С).

Для изготовления корпуса *1* и днищ реактора применяют сталь [illegible] циальной закалкой. Катализатор *8* размещают в стальном стакане [illegible] ра сплошным слоем. Над и под слоем катализатора расположены фа[illegible] ровые шары *9* диаметром 16 и 20 мм для предотвращения уноса кат[illegible] тора. Нижний слой фарфоровых шаров лежит на решетке, дополни[illegible] но перекрытой металлической сеткой. Шары, решетка и сетка [illegible] вывешены штуцер реактора *6* от попадания в него катализатора [illegible] с продуктами реакции. Внутренние детали реактора выполняют из [illegible]

[illegible] промышленной стали. Сверху в реактор вводят постоянную [illegible] контролирующую температуру внутри реактора. Диаметр ре[illegible] 2500–3000 мм, высота 9500–11500 мм.

[illegible] выполнены из двухслойной стали. В этом случае защитную футеровку не применяют.

Цепь реформинга вертикальная, многокамерная, многопоточная. Отличительной особенностью является змеевик из жаропрочной стали диаметром 100–200 мм. Во избежание потерь водорода змеевик выполнен [illegible].

Теплообменники, применяемые в реакторном блоке, кожухотрубчатые. На установках большой производительности, где число последовательно [illegible] теплообменников больше четырех и, следовательно, температурный напор близок к максимальному, применяют кожухотрубчатые теплообменники с плавающей головкой.

Холодильники реакторного блока могут быть как водяными, так и воздушными. Первые — это обычные кожухотрубчатые аппараты, двухходовые по трубному и одноходовые по межтрубному пространству. Аппараты воздушного охлаждения такие же, как и на установке АВТ, но трубки их отталкивают из легированной стали и они рассчитаны на давление до 5 МПа.

К наиболее сложному оборудованию реакторного блока относят сырьевой насос и [illegible] компрессор. Для подачи сырья применяют центробежный 8-ступенчатый насос, приводимый в движение электродвигателем. Сырьевой насос развивает давление в нагнетательном трубопроводе до 5–6 МПа, имеет торцевое уплотнение. Для циркуляции водородсодержащего газа применяют поршневые и центробежные компрессоры.

На установках с движущимся слоем катализатора работает регенератор, который представляет собой полый цилиндрический аппарат, выполненный из стали. Схема регенератора приведена на рис. 4.24. С цепи реактора 3 катализатор

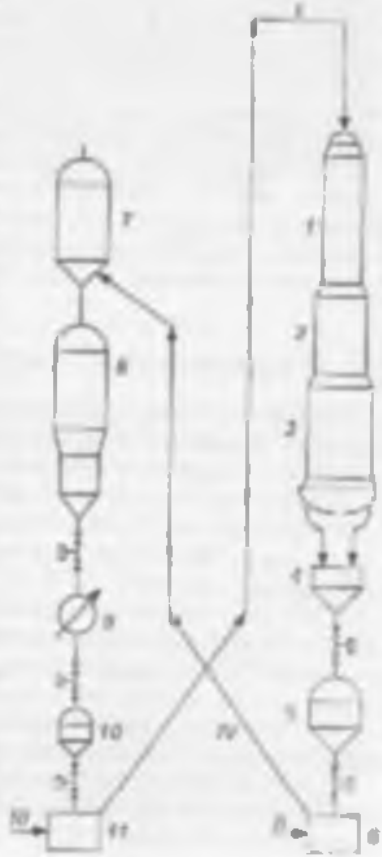


Рис. 4.24. Принципиальная схема непрерывно работающего регенератора реформинга:

1–3 — реакторы; 4 — [illegible]; 5, 10 — [illegible] катализатора; 6, 11 — бункеры [illegible]; 7 — верхний бункер для отработанного катализатора; 8 — [illegible]; 9 — [illegible]; I — [illegible]; II — [illegible]; III — [illegible]; IV — [illegible]

через систему шлюзования *4*, *5* попадает в нижний бункер *6* газ-лифта. Транспорт катализатора в верхний бункер *7* блока регенерации осуществляют с помощью азота. Из верхнего бункера *7* катализатор поступает в регенератор *8*, далее посредством шлюзования проходит [illegible] на верх реактора *1*.

4.2.9. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА

Перспективными направлениями развития процесса риформинга могут быть следующие четыре:

1. Создание технологий двойного назначения — производство высокооктанового компонента бензина и получение ароматических углеводородов, что придает гибкость процессу.

2. Разработка новых катализаторов риформинга. В случае производства ароматических углеводородов — это катализаторы, увеличивающие выход бензола и ксилолов. В случае получения высокооктановых компонентов бензинов — это катализаторы, обеспечивающие высокое октановое число риформата за счет увеличения в нем доли изопарафинов и уменьшения концентрации ароматических углеводородов.

3. Реконструкция действующих установок с технологией неподвижного слоя катализатора путем дооборудования ступени с непрерывной регенерацией (пулформинг, октанайзинг) или модернизации оборудования.

4. Комбинирование процесса риформинга с другими процессами (в первую очередь, с изомеризацией), позволяющими улучшить качество получаемых продуктов, т. е. создание производственно-технологических комплексов, включающих стадии подготовки сырья и производства современной товарной продукции.

4.3. Изомеризация легких алканов

Назначение процесса изомеризации — получение изоалканов из *н*-алканов. Наиболее распространены на нефтеперерабатывающих заводах два типа технологий процесса изомеризации:

— пентан-гексановой фракции (C_5–C_6) или бензиновой фракции (н.к.–62 °С) в высокооктановый компонент товарного автомобильного бензина;

— *н*-бутана в изобутан — компонент сырья процесса алкилирования (рассмотрен в главе 6).

Важнейшее потребительское свойство изомеризата — минимальная разница между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам (2–3 пункта), что обусловлено близкими значениями октановых чисел изоалканов, получаемых по этим технологиям. В отличие от аренов и алкенов, у которых разница между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам может достигать 10 пунктов.

За последние годы процесс изомеризации стал одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых и экологически чистых компонентов бензина.

В изомеризате легкой бензиновой фракции н.к.–62 °С низкое содержание аренов и алкенов при октановом числе 80–85 пунктов в зависимости от качества перерабатываемой фракции, типа изомеризации и схемы [illegible]

[illegible] экологических особенностей: он малозатратен, имеет высокий выход целевой продукции, низкое потребление водорода и др.

Получаемый в процессе продукт — изомеризат, это ценнейший компонент товарного автомобильного бензина, так как он не содержит бензола, аренов, сернистых соединений, алкенов и имеет высокие значения ИОЧ и МОЧ.

4.3.1. ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Реакции изомеризации легких *н*-парафинов являются обратимыми, протекают без изменения объема и с небольшим экзотермическим эффектом (6–8 кДж/моль). Термодинамическое равновесие зависит только от температуры: низкие температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению изомеризата с более высокими октановыми числами. При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле *н*-парафина.

На бифункциональных катализаторах, обладающих легкодо-гидрирующей и кислотной функциями, изомеризация протекает по следующей схеме (м.ц. — металлические центры, к.ц. — кислотные центры):

$$н\text{-}C_5H_{12} \xrightarrow[-H_2]{м.ц.} н\text{-}C_5H_{10} \xrightarrow[+H]{к.ц.} н\text{-}C_5H_{11}^{+} \xrightarrow{к.ц.}$$

$$\xrightarrow{к.ц.} изо\text{-}C_5H_{11}^{+} \xrightarrow[-H^+]{к.ц.} изо\text{-}C_5H_{10} \xrightarrow[+H_2]{м.ц.} изо\text{-}C_5H_{12}$$

Вначале происходит дегидрирование *н*-парафина на металлических центрах катализатора. Образовавшийся олефин на кислотном центре (к.ц.) превращают в карбоний-ион, который легко изомеризовать. Изомерные карбоний-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах (м.ц.) катализатора изомеризации.

Активные центры, как металлические, так и кислотные, в отсутствие водорода подвержены быстрому отравлению в результате закоксовывания катализатора. Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводят при повышенном давлении циркулирующего водородосодержащего газа.

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации *н*-алканов в качестве металлического компонента используют платину и палладий, а в качестве носителя — фторированный или хлорированный оксид алюминия, сульфатированный оксид циркония, а также алюмосиликаты или цеолиты, нанесенные в матрицу оксида алюминия.

Технологии процесса изомеризации исторически развивались от высокотемпературной к низкотемпературной. Высокотемпературный [illegible] при температуре 360–420 °С на алюмо-платиновом [illegible] выходом на 96–97 % (мас.) и изменением октанового числа (по моторному методу) 78–80 пунктов. Высокотемпературную технологию в промышленности [illegible] не используют, так как она [illegible] ратурной по всем характеристикам.

Среднетемпературную изомеризацию проводят при температуре 250–280 °С. Как правило, в этом случае используют металлполитиповые катализаторы с содержанием платины 0,8 % (мас.).

Низкотемпературная изомеризация протекает при 100–200 °С на [illegible] хлорированной или хлорсодержащей, содержащей в небольшом количестве [illegible] обработанных соединениями хлора или сульфатами, при давлении 2–4 МПа и подаче сырья 0,8–3,0 ч$^{-1}$. В настоящее время в промышленности в основном применяют низкотемпературную изомеризацию.

Различия между этими технологиями — в значениях температуры, [illegible] выходе и октановом числе изомерата. Ниже показаны [illegible] различия (табл. 4.9).

Таблица 4.9. Основные [illegible] при процессах [illegible] C_5 и C_6 (I — высокотемпературная, II — среднетемпературная и III — низкотемпературная изомеризация)

Наименование	I	II	III
Температура, °С	380–450	240–280	120–190
Давление, МПа	3–4	1,5–3,2	3–4
Выход изомерата, % (об.)	91	94	96–99
Октановое число (ИОМ) по прото	74–76	78–80	81–88
Катализатор	0,6 % (мас.) Pt* на хлорированном Al_2O_3	0,8 % (мас.) Pt на цеолите	0,3 % (мас.) Pt на сульфатированном оксиде [illegible] на хлорированном Al_2O_3

*Pt — платина.

Следует отметить, что для технологий процесса высокотемпературной изомеризации характерны низкий выход изомерата и пониженное октановое число.

4.3.2. СЫРЬЕ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ

Если до 90-х гг. XX в. процесс изомеризации осуществляли по схеме [illegible] с процессом риформинга с циркуляцией водородсодержащего газа, то в настоящее время основная схема с открытым потоком водорода. Схема обеспечивает снижение на 20 % капитальных и эксплуатационных затрат в сравнении с ранее используемой технологией. Кроме [illegible]

[illegible] процессе изомеризации стали применять рециркулят выделяемых раз[illegible] способами *н*-пентанов и низкооктановых гексанов.

[illegible] процесса изомеризации на цеф[illegible]

[illegible] А-[illegible] п.к. –62 °С, рафинаты [illegible] промышленных [illegible] углеводородов и узкие газоконденсатные фракции C_4–C_6 и C_5–C_7 [illegible] на процессе изомеризации на [illegible] принадлежат фирме *UOP*. Существуют также предложения других фирм, таких как *IFP*, *BP*, *Shell*, *Kellog*, *Amoco*, *Lummus Global*, *Sud Chemie*. В России разработкой катализаторов изомеризации достаточно успешно [illegible] ОАО "НИИ Нефтехим" (г. Краснодар), ООО "НПФ ОЛКАТ" (г. Санкт-Петербург).

С увеличением температуры процесса скорость реакции изомеризации сначала возрастает до ограничиваемого условиями равновесия предела, а затем начинают преобладать реакции гидрокрекинга, что приводит к повышению расхода водорода и снижению выхода жидкого изомеризата.

Хотя давление, как это следует из уравнения реакции, не оказывает [illegible] на равновесие реакции изомеризации *н*-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса.

Данные о влиянии давления на изомеризацию *н*-гексана при мольном [illegible] $H_2 : C_6H_{14} = 4 : 1$ и постоянном времени контакта приведены ниже:

Давление, МПа	0,67	2,2
Температура, °С	316	316
Степень превращения, % (мол.)	68,7	12,0
Выход изогексанов, % (мол.)	49,8	31,3
Селективность (выход целевого продукта)	0,82	0,98

Увеличение давления при прочих идентичных условиях снижает степень превращения, но повышает селективность процесса изомеризации. [illegible] парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако [illegible] давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как это практически не влияет на процесс коксообразования.

В первые продукты изомеризации фракции C_5–C_6 — это изопентановая и изогексановая фракции. Октановое число (по моторному методу) [illegible] фракции равно 19, а изогексановой — 78. Кроме того, [illegible] выделяют бутановую и *н*-гексановую фракции, а также углеводородный газ.

[illegible] ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

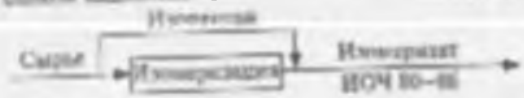
Реализация тон или иной схемы организации процессов изомеризации дает возможность широкого выбора вариантов переработки исходного сырья с учетом различных требований потребителя.

Принципиальные схемы технологий процесса изомеризации представлены на схеме, приведенной ниже.

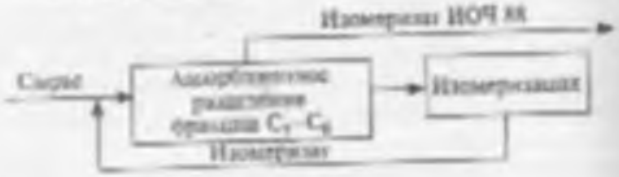
I. Схемы без рециркуляции ("за проход")

1. Без блока выделения изомеризуемой фракции из сырья

2. С блоком выделения изомеризуемой фракции из сырья



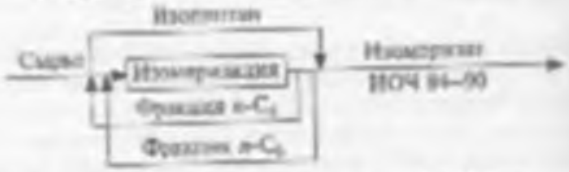
3. С адсорбционным выделением *н*-пентана и *н*-гексана



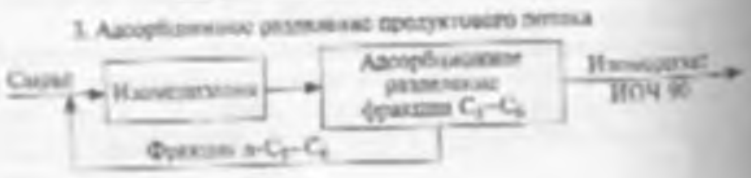
II. Схемы с рециркуляцией

1. С рециркуляцией фракции *н*-пентана

2. С рециркуляцией *н*-пентана и *н*-гексана



3. Адсорбционное разделение продуктового потока



Существуют две основные технологии процесса изомеризации: I — однопроходная ("за проход") и II — с рециркуляцией (обычно через ректификатор). Однопроходная поточная схема требует минимальных инвестиций при максимальной рентабельности. Однако процесс имеет ограничения по увеличению О.Ч. Для технологии с рециркуляцией характерны средний размер инвестиций с достаточно высокой рентабельностью и оптимальное решение проблемы переработки сырья с высоким содержанием гексановых углеводородов.

В технологиях без рециркуляции используют три направления: первое — обычная изомеризация, второе — в случае присутствия в сырье легкой бензиновой фракции (н.к.–62 °С) изопентана, который не участвует в процессе изомеризации и при выводе которого ректификацией возрастает производительность установки. Третье направление — адсорбционное разделение сырья и изомерата и вывод продуктовой смеси изомеров C_5 и C_6. Смесь *н*-парафинов C_5 и C_6 отправляют обратно на изомеризацию. После адсорбционного разделения октановое число изомерата повышают до 86–88. По схемам с рециркуляцией октановое число можно повысить до 90–92.

Современная технологическая установка изомеризации легких бензиновых фракций C_5–C_6 состоит из нескольких основных блоков: гидроочистки сырья (стадия подготовки); отпарки гидроочищенной сырьевой фракции; изомеризации (блок включает один или несколько реакторов с катализатором); стабилизации и ректификации изомерата (стадия производства товарной продукции). Дополнительно в схему могут быть включены блоки выделения и рециркуляции низкооктановых углеводородов, как непрореагировавших, так и содержащихся в исходном сырье.

Затраты энергии на рециркуляцию непрореагировавшего сырья возрастают с повышением октанового числа получаемого продукта, что связано с увеличением количества необходимого для этого рециркулята. Соответственно возрастает и стоимость изомерата. Промышленная реализация процесса изомеризации может быть осуществлена либо путем строительства новой установки, либо путем реконструкции существующих установок каталитического риформинга, выводимых из эксплуатации.

В мировой нефтепереработке суммарная мощность процессов изомеризации постоянно растет и в настоящее время превышает 50 млн т/год по изомерату, из них более 50 % установок расположены в США и до 30 % — в Западной Европе. На НПЗ России в последние годы был запущен в эксплуатацию ряд установок изомеризации.

В данном разделе представлены схемы трех типов изомеризации (рис. 4.25–4.27). В первом случае дан ректификационный блок, который необходим, если в реактор поступает только фракция *н*-C_5–*н*-C_6 и в качестве товарного продукта получают изопентан и изогексан. Блок гидроочистки сырья не показан (см. главу 5). На остальных схемах изображен только блок изомеризации. Для всех установок основным сырьем является легкая бензиновая фракция (н.к.–62 °С).

Высокотемпературная изомеризация. На схеме (рис. 4.25) установки показано только два блока — ректификации и изомеризации. Блок ректификации состоит из четырех колонн: в изопентановой колонне *3* смесь свежего сырья и стабильного изомерата разделяется на смесь бутана и изопентана (ректификат) и смесь *н*-пентана с гексанами (остаток); в бутановой колонне *4* ректификат колонны *3* делится на бутаны и изопентан; в пентановой колонне *5* из остатка колонны *3* выделяют *н*-пентановую фракцию, направляемую в блок изомеризации, и смесь гексанов, которая поступает в изогексановую колонну *6*. В колонне *6* происходит

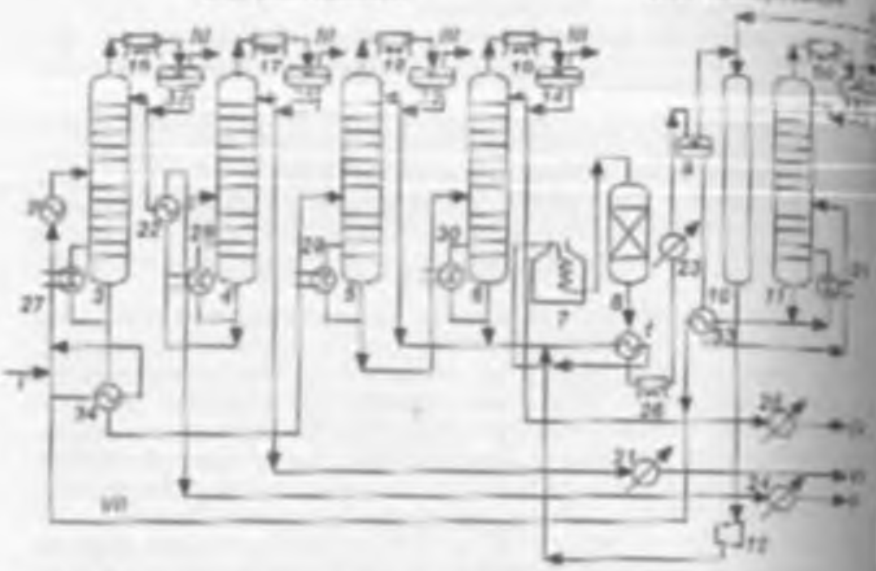


Рис. 4.25. Принципиальная схема установки высокотемпературной изомеризации

1, 2, 22, 32, 33, 34 — теплообменники; *21, 23–25* — [illegible]; *3* — [illegible]; *4* — бутановая колонна; *5* — [illegible]; *6* — [illegible]; *7* — печь; *8* — [illegible]; *9* — сепаратор; *10* — адсорбер; *11* — [illegible]; *12* — компрессор; *13–17, 19, 33* — [illegible]; *18–20, 26* — [illegible]; *27–31* — [illegible]; *I* — сырье; *II* — [illegible]; *III* — [illegible]; *IV* — [illegible]; *V* — [illegible]; *VI* — бутаны; *VII* — [illegible]

разделение смеси гексанов на изогексан и *н*-гексан, который тоже поступает на изомеризацию.

Пентановую и гексановую фракции, поступающие на блок изомеризации, смешивают с водородсодержащим газом, нагревают в теплообменнике *1* и печи *7*, а затем подают в реактор *8*. Газопродуктовую смесь, вышедшую из реактора, охлаждают в теплообменнике *1* и холодильнике *23, 26*, после чего направляют в сепаратор *9*. Из аппарата *9* выходит циркулирующий ВСГ, который смешивают со свежим газом, подвергают осушке цеолитами в адсорбере *10*, а затем возвращают во всасывающую линию компрессора *12*. Сжатый водородсодержащий газ смешивают с пентановой и гексановой фракциями. Нестабильный изомеризат из сепаратора *9* поступает через теплообменник *33* в стабилизационную колонну *10*, с верха которой уходят углеводороды C_1–C_4, а с низа — стабильный изомеризат, направляемый на смешение с сырьем и далее в колонну *3*. Если получают изомеризат для компонента автомобильного бензина, то блок ректификации не нужен. Периодически 1 раз в 5–6 мес. катализатор подвергают окислительной регенерации.

Ниже приведен *материальный баланс* [% (мас.)] блока изомеризации и расходные показатели установки:

Взято:	
фракция н.к.–62 °С	100,0
Водородсодержащий газ	0,8
в том числе водород	0,22
Всего	100,8
Получено:	
Углеводородный газ	1,8
Сухой газ	16,8
Изомерат (компонент автомобильного бензина)	82,4
в том числе:	
изопентановая фракция	53,4
изогексановая фракция	22,1
гидрогенизат фракции	6,9
Всего	100,8

Технологический режим блока изомеризации:

Температура, °С:	
реактора в начале цикла	380
в конце цикла	450
верх колонны *11*	82
куб колонны *11*	112
Давление, МПа:	
в реакторе *4*	3,5
в колонне *11*	0,85
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,5
Степень превращения водорода за проход, % (мас.)	50
Расходные показатели (на 1 т сырья):	
пар водяной, Гдж	1,5–2,2
электроэнергия, кВт · ч	60–70
вода оборотная, $м^3$	10–40
топливо, кг	20–25

Среднетемпературная изомеризация (рис. 4.26). Катализатор состоит из алюминиевого носителя, на который нанесены платина. Процесс проводят при температуре 240–280 °С, давлении 1,5–3,2 МПа, объемной скорости подачи сырья 1–3 $ч^{-1}$. Сырье полимеризат гидроочищают до содержания серы 0,001 % (мас.).

Сырье насосом *1* подают на смешение с ВСГ, нагревают в теплообменнике *2* и печи *3* до температуры реакции (240–280 °С) и направляют в реактор *4*.

Продукты реакции охлаждают в теплообменнике *2* и аппарате воздушного охлаждения *11*, подают в сепаратор *6*, где отделяют водородсодержащий газ. Изомерат поступает в стабилизационную колонну *5*, где освобождается от газов. С низа колонны его после охлаждения в аппаратах *9* и *12* выводят с установки. С верха колонны *5* уходят газы и легкие углеводороды, часть которых возвращают насосом *8* в колонну *5* в качестве орошения. Блок ректификации необходим, если надо получить чистые изопентан и изогексан, а также для возвращения непрореагировавших н-пентана и н-гексана в сырье. В настоящее время среднетемпературная изомеризация редко используется в промышленности из-за более низкого выхода изомерата по сравнению с низкотемпературной.

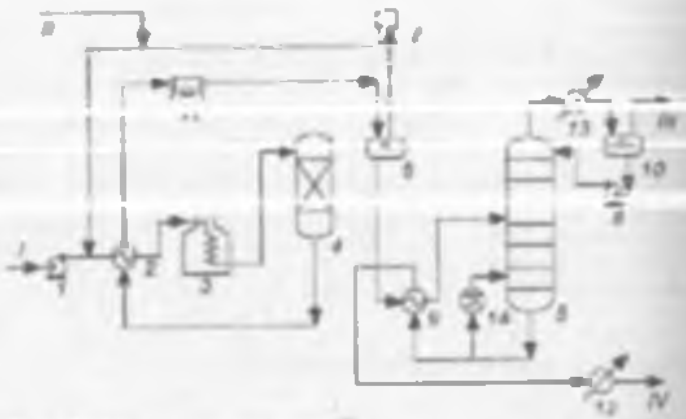


Рис. 4.26. Принципиальная схема установки низкотемпературной изомеризации

I, II — циркулят; *2, 3* — теплообменники; *3* — печь; *4* — реактор; *5* — стабилизационная колонна; *6, 10* — холодильники; *7* — конденсатор; *11* — колонна воздушного охлаждения; *12, 13* — сепараторы; *14* — адсорбаторы; *I* — выкипающие фракции н.к. –62 °С; *II* — водород; *III* — отходящие газы; *IV* — изомерат

Принципиальная схема установки низкотемпературной изомеризации представлена на рис. 4.27. В процессе не используют отдельный подогреватель сырья (печь). Обычно устанавливают три реактора, в которые загружают равные количества катализатора. Сырье и свежий водород (или пролитилены, смешивают, подогревают теплообменом с продуктами реакции и паром и подают в реакторы *1* и *2*. Реакционную смесь после теплообмена направляют в стабилизационную колонну *3*. Изомерат с низа этой колонны подают на приготовление товарного бензина (кроме бензина циркуляции) или на разделение адсорбцией или фракционированием (кроме с циркуляцией). Отходящие газы очищают в щелочном скруббере *5*, после чего подают в топливную сеть.

Ниже приведен материальный баланс низкотемпературной изомеризации [% (масс.)].

Взято	
Гидрогенизационная фракция н.к. –62 °С	100,0
Водородсодержащий газ	0,9
В том числе, водород	0,27
Всего	100,9
Получено	
Углеводородный газ	4,2
Изомерат	96,7
В том числе, фракция $\sum C_7$ – (высокооктановый компонент бензина)	14,7
Потери	0,4
Всего	100,9

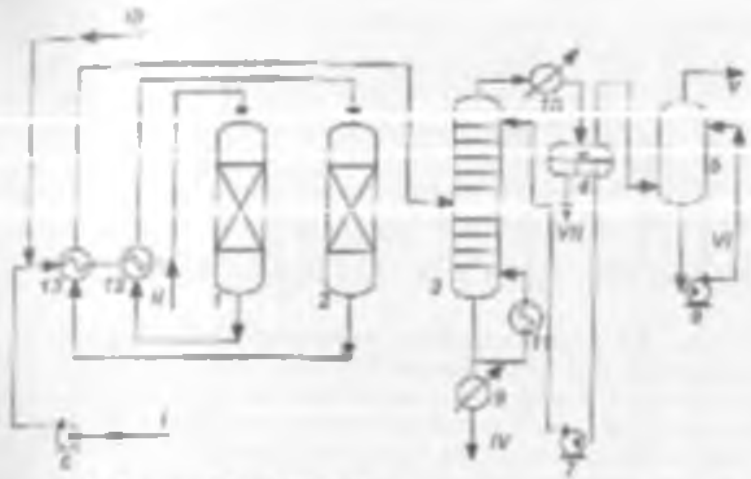


Рис. 4.27. Принципиальная схема установки низкотемпературной изомеризации

1, 2 — реакторы; *3* — колонна стабилизации; *4* — подогреватель; *5* — скруббер щелочной промывки; *6–8* — насосы; *9, 10* — холодильники; *11* — адсорбаторы; *12, 13* — сепараторы; *I* — сырье; *II* — водородсодержащий газ; *III* — сухой газ; *IV* — изомерат; *V* — отходящие газы; *VI* — насосы; *VII* — адсорбент

В разработках технологии низкотемпературной изомеризации наиболее успешные позиции в мире — у американской компании *UOP* и французской *Axens*. Конкурентную мировым лидерам составляет российская технология НПП "Нефтехим" (разработчик катализатора СИ-2 и технологии "Изомаг-2" — табл. 4.10). Из приведенных в таблице данных следует, что технология низкотемпературной изомеризации предпочтительнее среднетемпературной не только по температуре процесса, но и по более высокому октановому числу получаемого продукта — изомерата.

Многократные регенерации практически не изменяют физико-химические и каталитические свойства отработанного катализатора, срок службы которого составляет около 10 лет. В то же самое время, технология низкотемпературной изомеризации приносит технологию среднетемпературной изомеризации. И, как уже было отмечено выше, по уровню детонационной стойкости (октановому числу) получаемого изомерата и содержанию в нем более высокооктановых изомеров.

Пути развития технологии. Процесс низкотемпературной изомеризации пентан-гексановых фракций (н.к. –62 °С) стал одним из основных на НПЗ. Так как изомерат — ценный компонент высокооктанового бензина. Дальнейшие улучшения технологии — это разработка новых катализаторов, снижение температуры процесса, уменьшение содержания платины в катализаторе или ее полная замена, что позволит резко снизить стоимость катализатора. По-прежнему вложения в изомеризацию — это одна из самых дешевых процессов. Из всех углеводородов легкие алкилароматические углеводороды — ценные компоненты высокооктанового бензина.

Таблица 4.10. Показатели технологий среднетемпературной и низкотемпературной изомеризации парафиновых углеводородов C_5 и C_6 (сырье с ИОЧ = 70–73)

Показатель	Среднетемпературная изомеризация				Низкотемпературная изомеризация			
Название процесса	Zeolite Process	Аллин	CKS Isom	Изомаль-1	Pasar	Аллин	Pet-Isom	Изомаль-2
Название изоляции	UOP (США)	Ancor (Франция)	Sid Chemie (Германия)	НПП "Нефтехим" (Россия)	UOP (США)	Ancor (Франция)	UOP (США)	НПП "Нефтехим" (Россия)
Название катализатора	HS-10	IP 632	Нуторит	СИ-1	I-82, I-84	IS614A	PI-341	СИ-3
Температура, °С	260–280	250–270	240–280	250–270	120–180	120–180	140–180	180–180
Давление, МПа	1,5–3,0	1,5–3,0	3,0–3,2	2,5	3,0–4,0	2,0	3,2	2,5–2,8
Объемная скорость, $ч^{-1}$	2	1–2	2	2	1,5	2,0	2,5	2,5–3,5
Мольное соотношение $H_2 : CH_4$	4 : 1	4 : 1	1,6 : 1	4 : 1	0,5 : 1	0,5 : 1	3 : 1	2 : 1
Выход изомеризата, % (об.)	98	98	98	96	99	98	97	98
Октановое число (МОЧ) за прямой	78–80	80	78–80	80	83–86	84–85	81–83	82–84
Катализатор	Pt* на цеолите				Pt* на хлорированном Al_2O_3		Pt* на сульфатированном Zr**O	

*Pt – платина;
**Zr – цирконий.

Глава 5
ТЕРМОГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Под термогидрокаталитическими процессами понимают процессы высокотемпературной переработки нефтяного сырья при высоком давлении водорода (или ВСГ) и в присутствии катализатора. В научно-технической и учебной литературе их также называют гидрогенизационными.

В области гидрогенизационных процессов много технологий, которые называются по-разному, хотя по условиям проведения и получаемым продуктам похожи. Это гидроочистка, гидрообессеривание, гидрообессмоливание, гидродеметаллизация, гидроизомеризация, гидродеароматизация, гидрирование, гидрокрекинг, гидроконверсия, гидродеметаллизация и т. д. В настоящее время все гидрогенизационные процессы принято подразделять на две основные группы — процессы гидроочистки и гидрокрекинга.

Гидроочистка — гидрогенизационный процесс, способствующий очистке нефтяных фракций или остатков от вредных примесей — сера-, азот- и кислородсодержащих компонентов, нежелательных в дальнейшем ароматических соединений, солей тяжелых металлов.

Гидрокрекинг — гидрогенизационный процесс, способствующий не только очистке нефтяных фракций от вредных примесей, но и расщеплению, изомеризации, деструкции молекул сырья. При гидроочистке также в некоторой степени происходит деструкция органических молекул сырья. Поэтому если деструкция компонентов (конверсия) сырья составляет менее 10 % (мас.), то такой гидрогенизационный процесс называют гидроочисткой. Если конверсия сырья составляет 10–50 % (мас.), то это легкий гидрокрекинг, если более 50 % (мас.) — глубокий гидрокрекинг (рис. 5.1).

Итак, целевое назначение физико-химического процесса гидроочистки — очистка нефтяного сырья от гетероатомных соединений, в первую очередь от сернистых. В состав процессов гидроочистки входят процессы гидроочистки дистиллятов, нефтяных остатков и гидрирования дистиллятов вторичного происхождения.

Основные отличия процессов гидроочистки дистиллятов от гидроочистки нефтяных остатков состоят в том, что нефтяные остатки необходимо предварительно очистить от соединений тяжелых металлов, таких как ванадий, никель, железо и др. Следовательно, требуется провести физико-химический процесс стадии подготовки сырья — его деметаллизация.

Гидрирование дистиллятов вторичного происхождения направлено в основном на гидрирование олефинов, присутствующих в сырье.

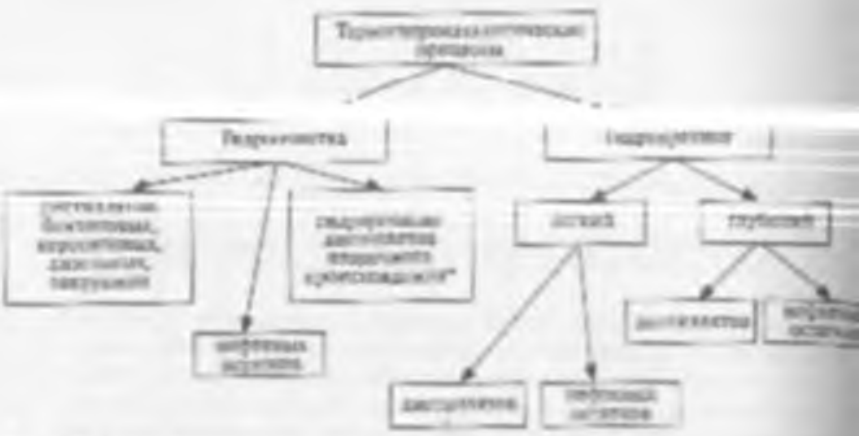


Рис. 5.1. Классификация термогидрокаталитических процессов

* К [illegible] относят [illegible]

При этом резко возрастает тепловой эффект реакции, так как реакция гидрирования непредельных углеводородов является экзотермической и в слое катализатора резко возрастает перепад температур.

Гидрокрекинг — это термогидрокаталитический процесс, направленный на крекинг основных компонентов сырья.

Легкий гидрокрекинг можно проводить с использованием в качестве сырья дистиллятов и нефтяных остатков. К легкому гидрокрекингу [illegible] относятся также технологии гидроочистки, гидрообессеривания и гидроизомеризации дизельных и вакуумных дистиллятов.

Глубокому гидрокрекингу подвергают дистиллятное и остаточное сырье. К процессу глубокого гидрокрекинга по состоянию [illegible] катализатора в реакторе относят технологии гидрокрекинга на неподвижном и во взвешенном слое катализатора, а также и на движущемся [illegible] с сырьем катализатора. Каждая из этих технологий имеет свои конструктивные особенности.

5.1. Гидроочистка нефтяного сырья (нефтяных дистиллятов и остатков)

5.1.1. НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Физико-химические процессы гидроочистки НГС относят, как уже было сказано ранее, к числу термогидрокаталитических. Они предназначены, главным образом, для снижения в дистиллятах и остатках концентрации сернистых, олефиновых, ароматических и кислородсодержащих соединений. Это обусловлено постоянным ростом в нефтепереработке

[illegible] сернистых и парафинистых перерабатываемых нефтей с высоким содержанием гетероатомных с одновременным ужесточением требований стандартов к содержанию сернистых соединений [illegible]

[illegible] топливо-смазочных материалов и снижение температуры двигателей под действием серосодержащих соединений, так и с загрязнением [illegible] дымовыми газами серы в составе выхлопных и дымовых газов автомобилей, энергетических установок и печей.

Вместе с тем, процесс гидроочистки используют сегодня как на стадии получения сырья (например, для физико-химических процессов каталитического крекинга или риформинга), так и на стадии производства товарной продукции (например, для дистиллятов большинства термических процессов) в составе современных производственно-технологических комплексов.

Химия процесса и катализаторы. К числу основных реакций процесса гидроочистки относят деструкцию связей C–S, C–N и C–O. При этом практически не затрагивают связи C–C. Причем скорость гидрогенолиза сернистых соединений возрастает в ряду:

тиофены и алкилсульфиды
(скорость реакции условно принимаем за 1) ⟶
⟶ циклосульфиды (3,2–4,4) ⟶ тиоциклопентаны (3,8–4,1) ⟶
⟶ тиобензолсульфиды (7,0) ⟶ меркаптаны (7,0)

Гетероциклические соединения легче подвергаются гидрогенолизу, чем углеводороды, поэтому гетероатомные удаляют из сырья в виде сероводорода, аммиака и воды. Легче всего удаляют серу, далее следует кислород, наиболее устойчив азот. Соли металлов осаждают на катализаторе, отравляя его.

Меркаптаны распадают до сероводорода и соответствующего углеводорода:

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S.$$

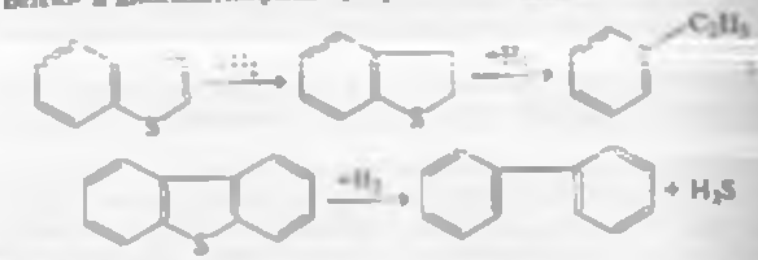
Сульфиды и дисульфиды гидрируют через образование меркаптанов и сероводорода:

$$R'SR' + H_2 \longrightarrow R'SH + R'H \xrightarrow{+H_2} R'H + RH + H_2S;$$

$$R'-S-S-R' + H_2 \longrightarrow R'SH + R'SH \xrightarrow{+H_2} RH + R'H + 2H_2S.$$

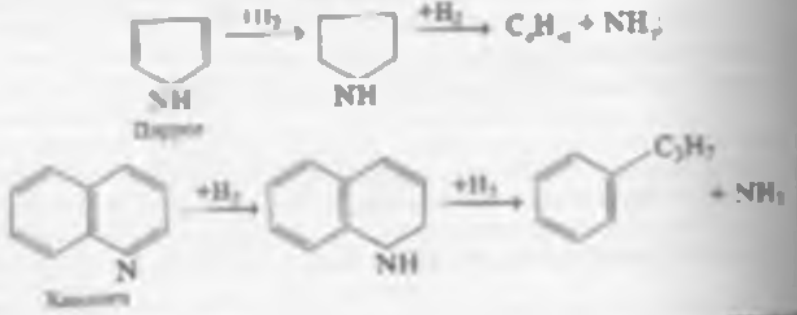
Циклические сульфиды разлагают до алифатических углеводородов и сероводорода:

Бензо- и дибензотиофены превращают по схеме:



Кислородные соединения расщепляют до соответствующих углеводородов и воды:

При гидрировании азотсодержащих соединений получают соответствующие углеводороды и аммиак:



Возможно также протекание реакций гидрокрекинга (но в незначительной степени):

$$C_{19}H_{22} + H_2 \longrightarrow 2C_5H_{11}.$$

В промышленности для данных процессов широко применяют алюмокобальтомолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы, состав и основные компоненты которых приведены ниже.

Катализаторы гидроочистки состоят из трех основных компонентов.

1. Активные компоненты, осуществляющие гидрирующие-дегидрирующие функции (сульфиды и оксиды Mo, Ni и Co, частично Cr, W, Fe). Количество их в катализаторе варьируют от 16 до 25 % (мас.).

2. Соединения, отвечающие за кислотные функции (оксиды алюминия, цеолиты и аморфные алюмосиликаты). На них происходят реакции крекинга, изомеризации.

3. Соединения, отвечающие за связующие функции. Это могут быть вещества с кислотными функциями (Al_2O_3, алюмосиликаты), но также применяют оксиды кремния, титана, циркония, а также цирконий- и алюмосиликаты. Связующие носители обладают очень развитой поверхностью и высокой механической прочностью.

В некоторых случаях на установках гидроочистки бензиновых фракций в качестве основных катализаторов используют алюмокобальтомолибденовые и алюмоникельмолибденовые катализаторы с добавкой цеолитов, вводимых при их таблетировании. Катализаторы, содержащие оксиды Al, Co, Ni и Mo, синтезируют двумя способами: по первому способу — пропиткой гидроксиса алюминия $Al(OH)_3$ и соосаждением оксида алюминия γ-Al_2O_3 с соответствующими солями, и по второму способу — пропиткой оксида алюминия растворами солей Co, Ni и Mo с добавкой цеолитов. Синтез катализаторов осуществляют по стадиям, которые включают: пропитку (соосаждение), промывку, просушку, провяливание, прокаливание, восстановление, хлорирование и осернение. В последние годы наиболее эффективно и широко для процессов гидроочистки бензинов и дизельных топлив используют цеолитсодержащие Al–Co–Mo–O- или Al–Ni–Mo–O-катализаторы.

Для повышения эффективности работы установок гидроочистки применяют чередующиеся слои эффективных катализаторов, загружаемых в реакторы. Так, например, на установке гидроочистки дизельного топлива одного из российских НПЗ для повышения эффективности работы катализаторного слоя были загружены Al–Ni–Mo–O- и смесевой ГКД-202 в соотношении 1 : 3. На верхней границе катализаторов в реакторах установили выпитные сетчатые корзины, погруженные в слой на глубину 0,5 м для более равномерного распределения сырья. Катализаторы подвергали осернению элементной серой. Такая послойная загрузка катализаторов в реакторы исключала каналообразование и появление застойных зон, повышала конверсию сернистых соединений.

При выборе катализатора необходимо иметь в виду, что хорошие результаты гидроочистки определенного сырья не означают, что такие же данные могут быть получены при работе на другом сырье или в других условиях. Катализатор, пригодный для гидроочистки средних дистиллятов, может быть непригодным для гидроочистки прямогонного бензина. Даже при гидроочистке средних дистиллятов разного происхождения на одном и том же катализаторе результаты процесса могут быть существенно различны. Поэтому необходима обязательная промышленная проверка катализаторов и режимов процесса на конкретном виде сырья. По результатам испытаний выбирают необходимый катализатор и режим, обеспечивающие максимальную степень обессеривания сырья.

Промышленный алюмокобальтмолибденовый катализатор обла[illegible] высокой избирательностью. Он очень активен в реакциях [illegible] сернистых и гетероатомных соединений, но реакции [illegible]

[illegible]

тичны и незначительны. Катализатор обладает высокой активностью [illegible] разрыва связей C–S и хорошей термической стойкостью, вследствие чего имеет длительный срок службы. Важное преимущество [illegible] катализатора — его стойкость к потенциальным каталитическим [illegible]. Кроме того, для катализатора характерна достаточная активность в [illegible] насыщения двойных связей, разрыва связей углерод—азот, углерод—[illegible] кислород, и его широко используют для гидроочистки практически [illegible] нефтяных фракций.

Алюмоникельмолибденовый катализатор менее активен в реакциях насыщения двойных связей и разрушения гетероатомных связей, но более активен в отношении насыщения ароматических углеводородов (на 10–50 % больше по сравнению с АКМ) и гидрирования азотистых соединений (на 10–18 % выше, чем с АКМ).

Катализаторы гидроочистки могут терять первоначальную активность по следующим причинам:

повышенная температура. Стремление увеличить скорость реакции повышением температуры приводит к нежелательным процессам, протекание которых трудно контролировать. В результате происходит дезактивация катализатора, при этом падает выход целевых продуктов из-за образования газа и кокса. Для эффективной эксплуатации [illegible] катализатора (особенно для АКМ) важно правильно определить [illegible] начальную температуру в реакторе. Обычно её поддерживают в пределах 320–370 °С;

потеря активного компонента катализатора. Во время регенерации при температуре около 600 °С происходит испарение (возгонка) триоксида молибдена;

низкая скорость десорбции образующихся продуктов с поверхности катализатора при недостаточном парциальном давлении водорода.

В условиях гидроочистки моторных топлив температура и парциальное давление водорода и сероводорода — определяющие параметры для сохранения катализатора в той или иной сульфидной форме. В зависимости от значения указанных параметров никель и молибден будут в различной степени насыщены серой, что влияет на их каталитическую активность.

Установлено, что наибольшей активностью обладает дисульфид молибдена и смешанный сульфид никеля $NiS + Ni_3S_2$. Поэтому катализаторы АНМ и АКМ требуют предварительного осернения (сульфидирования). В промышленных процессах гидроочистки моторных топлив достаточно присутствия в водороде незначительных количеств (долей процента) сероводорода для превращения соответствующих металлов в сульфиды низшей валентности.

Для активирования катализаторов используют разнообразные промоторы. Физико-химические свойства некоторых российских катализаторов гидроочистки приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Физико-химические свойства некоторых российских катализаторов гидроочистки

Показатель	АКМ	АНМС	ГО-70	[illegible]
Содержание активных компонентов, В (мас.)				
MoO_3	13	13	12	12
NiO	—	4,5	—	4
CoO	4,5	—	4	0,5
Насыпная плотность, кг/м³	670	670	760	650
Прочность, 10^{-4} Н/м	1,1	1,1	2,2	2,1
Характеристика пористой структуры:				
удельная поверхность, м²/г	120	120	220	250
объем пор, см³/г	0,5	0,5	0,5	—
Размер гранул, мм:				
диаметр	4,5	4,5	2	1,8
длина	6	6	5	—
Промоторующая добавка	—	1 - 7 % SiO_2	—	Цеолит B_2O_3
Срок службы катализатора, годы	3	3	6	4 - 6

Примечания. АКМ — [illegible] катализатор; ГО-70, ТНК-2000 — [illegible] АКМ, [illegible] себя в процессах гидроочистки (бензина и керосина); АНМС — [illegible] катализатор с добавкой оксида [illegible]; ГКД — [illegible] ГКД, [illegible] себя в процессах гидроочистки [illegible].

Как следует из данных табл. 5.1, во всех катализаторах присутствует оксид [illegible] MoO_3 в количестве 11—16 % (мас.), что составляет 75—80 % (мас.) от всех активных компонентов. Оксид алюминия, содержащийся в катализаторе в количестве 75—80 % (мас.), выполняет кислотные функции, для усиления которых к нему часто добавляют цеолит или оксид бора.

Лучшие катализаторы гидроочистки выпускают такие катализаторные компании, как "*Holder Topce*", "*Criterion*", "*Chevron*" и др.

Особенно популярны катализаторы датской компании "*Holder Topce*", которые завоевали большую популярность на рынке России на установках гидроочистки дизельного топлива и вакуумного газоля с получением [illegible] со сверхнизким содержанием серы.

Российские компании (в Рязани, Ангарске и Новокуйбышевске) выпускают катализаторы гидроочистки, способные конкурировать с зарубежными. Они имеют пористую структуру, их используют в виде гранул длиной до 6 мм и диаметром до 5 мм. Насыпная плотность свежего катализатора в уплотненном слое составляет 640—800 кг/м³. Он вполне устойчив [illegible] или восстановительных средах при температурах до 550—[illegible] °С, однако длительное пребывание в тех же условиях в атмосфере [illegible] может привести к снижению его активности и прочности.

Все катализаторы гидроочистки устойчивы к отравлению. Несколько [illegible] его активность присутствие оксида углерода, который может поступать в реактор со "свежим" водородсодержащим газом. В условиях процесса гидроочистки под воздействием водорода оксид углерода гидрируется [illegible], что увеличивает расход водорода на реакцию. Для достижения

максимальной эффективности работы катализатора рекомендуют, чтобы содержание CO в водородсодержащем газе не превышало 0,1 % (об.).

[illegible] катализаторов гидроочистки нефтяного сырья. В процессе [illegible] Наиболее сильные яды для них — сернистые, [illegible] тепловые вещества и соединения [illegible] Последние необратимо [illegible]

В табл. 5.2 приведены данные о сроке эксплуатации [illegible] гидроочистки для различных видов сырья из практики работы ряда зарубежных установок, который условно выражен объемом сырья, пропущенного через 1 кг катализатора.

Таблица 5.2. Срок эксплуатации катализаторов гидроочистки

Сырье гидроочистки	Средний срок эксплуатации, м³ сырья на 1 кг катализатора	Число регенераций	Максимальный срок эксплуатации, м³ сырья на 1 кг катализатора
Прямогонные:			
бензин	67,0	5	334
керосин	50,0	4	201
дизельная фракция	29,0	3,5	101,5
Вакуумный газойль	24,2	2	52,5
Тяжелый газойль	17,9	2,5	44,5
Бензин:			
коксования	11,2	2,5	28
крекинга	10,5	2,5	26,2
пиролиза	11,6	2	23,1
Остаточные сырье с содержанием металлов, % (мас.):			
< 0,01	4,2	–	4,6
0,01–0,015	1,6	–	1,6

В таблице указан средний и максимальный срок эксплуатации, после которого катализатор необходимо перезагружать. Можно отметить, что он в зависимости от фракционного и группового химического состава перерабатываемого сырья существенно различается.

Регенерацию катализаторов гидроочистки осуществляют газо- или паровоздушным методом. Для выжигания кокса *газовоздушным методом* используют инертный газ с начальным содержанием кислорода не более 0,5 % во избежание перегрева, поскольку начальное содержание кокса на катализаторе даже для легкого сырья может достигать 7–8 % (мас.). Содержание кислорода в конце регенерации не должно превышать 2 %. Газовоздушную регенерацию ведут при высоком давлении (3–4 МПа), максимальная температура в реакторах не должна превышать 550 °С, регенерацию проводят в течение 100–120 ч.

Распространена также и *паровоздушная регенерация*. Схема технологии паровоздушной регенерации значительно проще:

— процесс идет при давлении, близком к атмосферному;
— расход пара составляет 350–900 м³ на 1 м³ катализатора;
— время регенерации сокращено.

Так как регенерация катализаторов гидроочистки нефтяного сырья — процесс, загрязняющий окружающую среду большим количеством [illegible] выбросов, её принято проводить на специальном предприя[illegible] катализатор [illegible] транспортируют на это предприятие, в этом снова принимают загрузку.

Основные факторы, влияющие на процесс. К основным факторам относят [illegible] физико-химические свойства сырья, температуру, давление, кратность циркуляции ВСГ, объемную скорость подачи сырья и тепловой эффект.

Сырье. Содержание влаги в сырье не должно быть выше 0,02–0,03 % (мас.), так как оно влияет на прочность катализатора и усиливает интенсивность коррозии. Сырье не должно содержать механических примесей, поскольку, попадая в реактор, они экранируют катализатор, снижая тем самым эффективность его работы. Поддержание перечисленных показателей качества сырья достигают использованием физических сепарационных процессов на стадии его подготовки (очистка, осушка и др.). Во избежание контакта с кислородом воздуха сырье следует хранить в промежуточных резервуарах под "подушкой" инертного газа. Параметры процесса гидроочистки поддерживают в определенных пределах в зависимости от качества очищаемого продукта и требуемой степени очистки.

Температура. Гидроочистку проводят в интервале температур 260–420 °С. Ниже 260 °С происходит замедление реакции обессеривания. Выше 420 °С идет ускорение реакций крекинга и коксования. При работе установки в начале пробега катализатора поддерживают более низкую температуру, так как повышение температуры компенсирует падение активности катализатора.

Давление. Общее давление в системе варьируют от 2,5 до 6,0 МПа, парциальное давление водорода составляет при этом 1,5–3,7 МПа. С утяжелением сырья увеличивается содержание в нем непредельных углеводородов, следовательно, и парциальное давление водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор должно возрастать, что приводит к повышению степени очистки сырья, уменьшению [illegible] образования, увеличению срока службы катализатора.

Кратность подачи (циркуляции) водородсодержащего газа поддерживают (при 25 °С и 0,1 МПа) на уровне от 150 до 1000 м³/м³ сырья. Гидроочистка дистиллятов с высоким содержанием непредельных компонентов или [illegible] веществ, например дизельных фракций коксования или вакуумного газойля, требует максимального соотношения циркулирующий ВСГ : сырье. Повышение кратности циркуляции способствует увеличению [illegible] межрегенерационного пробега установки. Повышение [illegible] ВСГ позволяет уменьшать его расход.

В процессе гидроочистки используют не чистый водород, а газ (ВСГ), [illegible] объемное содержание водорода составляет 50–95 %. [illegible] часть составляют метан, этан, пропан и бутан. В результате [illegible] гидроочистки происходит поглощение водорода, образование [illegible] газов, сероводорода и воды, поэтому содержание водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор выше, чем на выходе.

крекинга и др.). Особенности процессов гидрирования шестилитров будут рассмотрены далее.

На рис. 5.3 представлена принципиальная схема технологии гидроочистки [illegible]

[illegible] установки риформинга.

[illegible] от серы, отпарку сероводорода и воды из гидрогенизата, выделение [illegible] углеводородного газа и [illegible] от сероводорода, регенерацию раствора моноэтаноламина (МЭА).

Сырье смешивают с водородсодержащим газом, затем направляют в межтрубное пространство теплообменника *3* и далее — в двухпоточный змеевик конвекционной камеры печи *2*, где происходит его предварительный нагрев за счет теплоты уходящих дымовых газов. Затем газосырьевая смесь нагревают в камере радиации печи *2* до температуры 360 °С и вводят в реактор гидроочистки *1* для проведения химических реакций. Печь *2* обогревают топливным газом или мазутом. После реактора *1* газопродуктовая смесь отдает теплоту подогревателям (рибойлеру) *7* отпарной колонны *6* и теплообменнику *3*, холодильнику *4* и с температурой 40 °С поступает в сепаратор *5*.

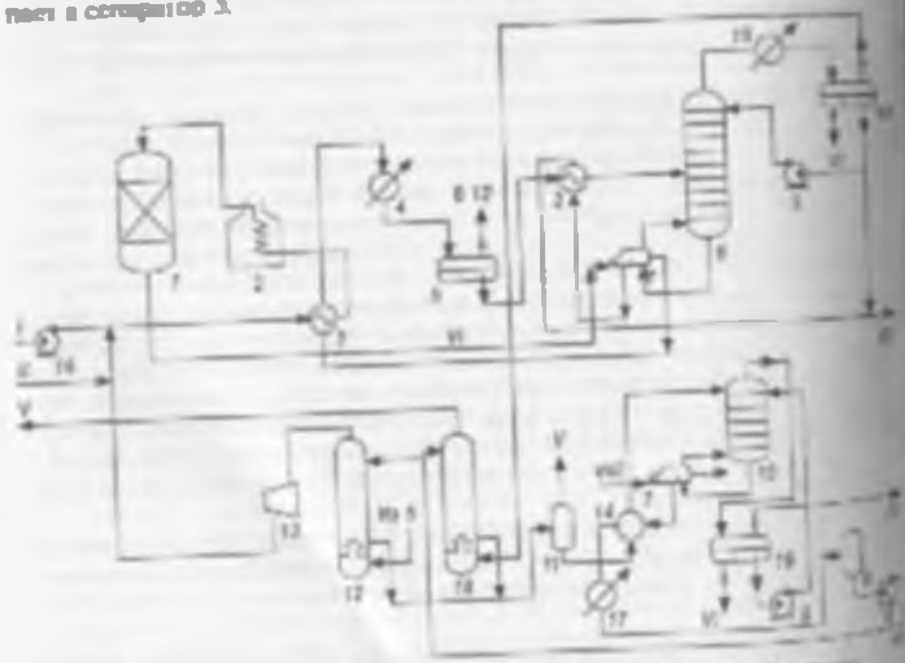


Рис. 5.3. Принципиальная схема блока гидроочистки бензина установки риформинга:

1 — реактор; *2* — трубчатая печь; *3*, *14* — теплообменники; *4*, *15*, *17* — холодильники; *5* — сепаратор; *6* — отпарная колонна; *7* — рибойлер; *8* — емкость для регенерированного раствора МЭА; *9*, *16* — насосы; *10* — орошение колонны; *11* — аккумулятор; *12*, *18* — абсорберы для очистки газов; *13* — компрессор; *I* — жидкий гидрогенизатный бензин; *II* — водородсодержащий газ; *III* — [illegible] бензин; *IV* — сероводород; *V* — газообразный (в); *VI* — вода; *VII* — регенерированный раствор МЭА; *VIII* — [illegible]

В сепараторе *5* происходит разделение продуктов реакции на водородсодержащий газ и жидкую фазу (нестабильный гидрогенизат). Водородсодержащий газ из *5* направляют в абсорбер *12*, затем на прием компрессора *13* и потом в систему [illegible] — на [illegible]

[illegible] в колонну *16*. В колонне *6* из нестабильного гидрогенизата отпаривают [illegible] газы, [illegible] и жидкие остатки. Температурный режим колонны *6* поддерживают с помощью рибойлера *7*. Выходные пары колонны *6* подавают в холодильник *15* и начают в сепаратор *10*, где разделяют на углеводородный газ, легкий бензин, сероводород и воду. Существует схема дренажа отстоявшейся в отстойнике сепаратора *10* воды с растворенными в ней хлоридами, сероводородом и аммиаком в специальную емкость. Откуда затем ее дренируют в промканализацию. Легкий бензин подают в колонну на орошение. Углеводородный газ и сероводород выводят в абсорбер *18* для очистки газа от сероводорода. С верха абсорбера *18* выходит углеводородный газ, а с низа — МЭА с растворенным сероводородом, который после обмена теплом с аналогичным раствором из абсорбера *12* поступает в отпарную колонну *16*. С низа колонны *16* через рибойлер *7* выходит регенерированный раствор МЭА, а с верха сероводород с парами воды и МЭА, которые поступают в сепаратор *19*. Сероводород с верха сепаратора *19* выводят с установки для получения серы или серной кислоты.

Пары воды, освобожденной от сероводорода, аммиака, растворенных газов и воды, из колонны *6* поступают в межтрубное пространство рибойлера *7*, где происходит его подогрев за счет теплоты гидродуваемой смеси, выделенной из реактора *1*. Паровую фазу из рибойлера *7* возвращают в виде горячей струи в колонну *6* под нижнюю тарелку. Жидкую фазу (стабильный гидроочищенный бензин) направляют в блок риформинга.

Признаком падения активности катализатора является увеличение содержания серы в гидрогенизате. Би- и полиметаллические катализаторы риформинга требуют ограничения содержания сернистых соединений в сырье до 10^{-4} % (мас.).

Предельное содержание кокса в сероустойчивых отношениях [illegible] после его регенерации в процессе гидроочистки бензина составляет примерно 8–9 % (мас.).

Регенерация катализатора приводит определенным изменениям кокса и его новообразования.

Катализаторы, применяемые при гидроочистке прямогонного бензина, достаточно устойчивы к термообработке и в основном сохраняют состав и структуру. Однако при температуре выше 550 °С происходит потеря металлов, что вызывает после процесс даже умеренной температуры. Перегревы повышенным или сниженным температуры окисления приводит снижению механической прочности катализатора. Гидроочистка сырья для процесса каталитического риформинга проводят на АКМ или

АНМ катализаторе при следующих параметрах процесса:

[illegible]	2,5–4,0
[illegible]	
[illegible]	
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
Кратность циркуляции [illegible]	[illegible]

Режим работы отпарной колонны 6 зависит от качества перерабатываемого сырья: для более легких фракций — это температуры 100 °С (вер) и 200 °С (низ), а для более тяжелых — это 120 °С (вер) и 230 °С (ни[illegible]). *Материальный баланс* [% (мас.)] установки представлен ниже:

Взято	
Сырье	100,00
Водород 100 %-й	0,15
Всего	100,15
Получено	
Углеводородный газ	0,05
Гидроочищенный бензин	99,00
Потери	0,50
Всего	100,15

5.1.2.2. ГИДРООЧИСТКА КЕРОСИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Процесс предназначен для улучшения эксплуатационных свойств керосина за счет снижения содержания в нем олефинов, сернистых соединений и других примесей. При этом повышают его термическую стабильность, улучшают характеристики его сгорания, стабильность цвета при хранении.

Процессу гидроочистки подвергают фракции с различными пределами кипения, °С: 130–230; 140–240; 160–240; 170–280; 195–315. Наиболее массовое сырье — это фракция прямой перегонки нефтей 130–240 °С.

Исходная керосиновая фракция, направляемая на гидроочистку, должна соответствовать ГОСТу на товарную продукцию, за исключением показателей, которые улучшают в процессе гидроочистки: содержание общей и меркаптановой серы, термическую стабильность, водное число, содержание фактических смол.

Сырье процесса хранят в резервуарах под "подушкой" инертного [illegible] или непосредственно "с ходу" подают на установку.

Гидроочистку керосина проводят на АКМ или АНМ катализаторе при следующих параметрах:

Давление, МПа	3,5–4,0
Температура, °С:	
начала пикла	200
конца цикла	240
Объемная скорость подачи сырья, $м^{-1}$	3,5–4,5
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, $м^3/м^3$ сырья	200–[illegible]
Парциальное давление водорода в реакторе, МПа	[illegible]

Материальный баланс [% (мас.)] гидроочистки керосина приведен ниже:

[illegible]	[illegible]
Всего	100,29
[illegible]	
Углеводородный газ	0,65
Сероводород	0,20
Бензиновый отгон	1,10
Гидроочищенный керосин	97,30
Потери	0,43
Всего	100,29

Для обеспечения требований стандартов к гидроочищенному керосину по содержанию сероводорода большое значение имеет режим работы стабилизационной колонны. Рекомендуют следующие *параметры работы колонны*, исключающие необходимость щелочной очистки (защелачивания) и водной промывки:

Число тарелок	20–25
Кратность орошения	3–1
Давление в колонне, МПа	0,2
Температура, °С:	
верх колонны	До 120
зал колонны	190
по линии сырья в колонну	≥ 110

Показатели качества гидроочищенного керосина приведены ниже:

Плотность при 20°С, кг/м³	777
Фракционный состав, % (об.) выкипает при температуре, °С:	
н.к.	120
10	130
50	173
90	213
95	225
Температура, °С:	
вспышки	20
начало кристаллизации	60
Содержание сжатического сыра, мг на 100 мл сырья	Не более 4
Содержание, % (мас.):	
[illegible]	17,0
[illegible]	Менее 0,1
[illegible]	Не более 0,001
Теплота сгорания [illegible], кДж/м	43100
Приемлемая стабильность, мг на 100 мл сырья	3,0

Примечание. [illegible]

Основной продукт процесса гидроочистки — гидроочищенная керосиновая фракция. Побочный продукт гидроочистки — бензиновый отгон, имеющий следующие характеристики:

Плотность, кг/м³	740
Фракционный состав, % (об.) выкипает при температуре, °С:	
н.к.	90
10	[illegible]
50	96
90	120
98	130
Содержание общей серы, % (мас.)	0,01
Октановое число (моторный метод)	50
Давление насыщенных паров, МПа	0,06

Побочные продукты гидроочистки — это также углеводородные газы из стабилизационной колонны и сепаратора низкого давления, сероводород и отдуваемый водорадсодержащий газ.

Выход сероводорода, содержащего до 2 % (об.) углеводородов, зависит в основном от содержания сернистых компонентов в исходном сырье.

Концентрация водорода в отдуваемом водорадсодержащем газе составляет 70–75 % (об.).

Предельное содержание коксовых и серосодержащих отложений на катализаторе перед его регенерацией в процессе гидроочистки керосина на составляет: 8–9 и 0,5–1,0 % (мас.) соответственно.

Принципиальная схема установки гидроочистки керосина соответствует описанной выше схеме гидроочистки бензиновых фракций.

5.1.2.3. ГИДРООЧИСТКА И ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Сегодня особое внимание уделяют экологической безопасности применения дизельных топлив. В большинстве промышленно развитых стран, в том числе и в России, вопросом по ограничению содержания вредных веществ (твердых частиц, оксидов углерода, серы и ароматических в выхлопных газах автомобилей решают на государственном уровне. Снижению вредных выбросов способствует производство топлив с улучшенными экологическими свойствами в соответствии с требованиями ЕС и Технического регламента РФ. ЕЭС существенно и постоянно ужесточает требования по качеству дизельного топлива (см. табл. 1.6). В 2009 г. введены требования по Евро-5, остальные марки топлив относятся к Евро-4.

Соответствующими нормативными документами в США содержание сернистых соединений в дизельном топливе снижено до 15 ppm. В странах Юго-Восточной Азии в последнем десятилетии достигнут значительный прогресс в улучшении качества топлив. Следует отметить, что каждая из азиатских стран имеет свои нормативные акты по качеству топлива, но в целом азиатские страны нацелены на приведение своих стандартов по топливу и выхлопам в соответствие с европейскими.

Удаление сернистых соединений из дизельных фракций существенно сложнее, чем из бензиновых, так как они менее реакционноспособны

Данные табл. 5.4 показывают, что переход от тиофенов к триметилдибензотиофенам на два порядка снижает скорость их гидрирования.

Соединение		Относительная скорость гидрирования	Температура кипения, °С
Тиофен		100	85
Бензотиофен		30	221
Дибензотиофен		30	310
Метилдибензотиофен		5	316–327
Диметилдибензотиофен		1	332–343
Триметилдибензотиофен		1	349–360

В связи с необходимостью получения сверхчистых по содержанию серы дизельных топлив целесообразно соединить в одном процессе гидроочистку и гидрирование (гидродеароматизацию) дизельных фракций. Процесс гидроочистки предназначен для очистки дизельных фракций от непредельных соединений, прежде всего сернистых, до уровня, определяемого современными экологическими требованиями.

Типичным сырьем процесса гидроочистки дизельных топлив служат прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180–330, 180–360 и 240–360°С.

В сырье, поступающем на установку гидроочистки, содержание влаги не должно превышать 0,02–0,03 % (мас.). Повышенное содержание влаги влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии, нарушает нормальный режим стабилизационной колонны.

Сырье не должно содержать механических примесей, так как, попадая в реактор, они оседают на катализаторе, снижая тем самым эффективность его работы.

Чтобы избежать полимеризации диенов и кислородных соединений, содержащихся в сырье, в результате контакта последнего с кислородом воздуха, снабжение установок гидроочистки сырьем следует организовать по схеме прямого питания или хранить его в промежуточных парках в резервуарах под "блокировкой" инертного газа. Контакт сырья с кислородом воздуха может привести к образованию отложений в системе реакторного блока (теплообменники, компрессоры, реакторы)

Основным способом обеспечения сверхнизкого содержания серы в дизельных топливах на уровне 10 ppm считают сверхглубокую жесткую гидроочистку, проводимую при высоких давлениях (до 9,0–10,0 МПа), температурах в [illegible] 315–360 °С, при высоком расходе водорода и низких объемных скоростях [illegible] нефтепродуктов [illegible] или АНМ катализаторах. На рис. 5.4 представлена принципиальная технологическая схема гидроочистки дизельного топлива.

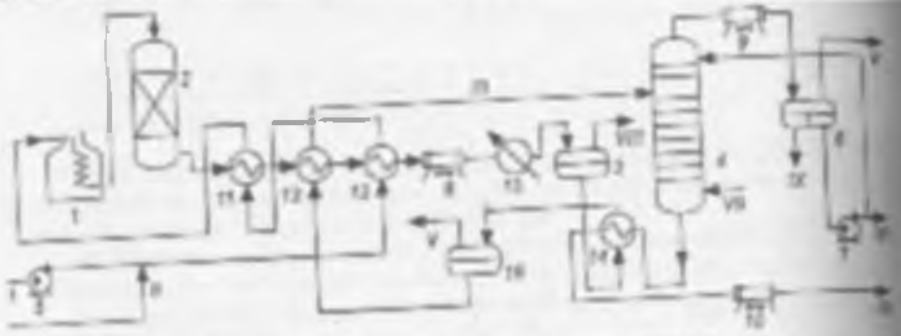


Рис. 5.4. Принципиальная схема установки гидроочистки дизельного топлива:

1 — печь; *2* — реактор; *3, 4, 16* — сепараторы; *4* — стабилизационная колонна; *5, 7* — [illegible]; *8–10* — аппараты воздушного охлаждения; *11–14* — теплообменники; *15* — холодильник; *I* — сырье; *II* — водородсодержащий газ; *III* — гидрогенизат; *IV* — гидроочищенное дизельное топливо; *V* — газ; *VI* — бензин; *VII* — пар; *VIII* — водородсодержащий газ на очистку; *IX* — [illegible]

Дизельное топливо (сырье) подают насосом *5* на смешение с водородсодержащим газом, затем его нагревают в теплообменниках *13, 11* и в печи *1* до температуры реакции и подают в реактор гидроочистки *2*, где происходит разложение серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, а также гидрирование алкенов и, отчасти, аренов.

Смесь ВСГ и продуктов реакции охлаждают в теплообменниках *11, 12* и *13*, в аппарате воздушного охлаждения *8*, холодильнике *15* и направляют в сепаратор высокого давления *3*, где циркулирующий ВСГ отделяют от жидкого гидроочищенного продукта.

Используют два способа сепарации и выделения ВСГ из газопродуктовой смеси: холодный (низкотемпературный) и горячий (высокотемпературный).

Способ *холодной сепарации ВСГ* состоит в охлаждении газопродуктовой смеси, отходящей из реакторов гидроочистки, сначала в теплообменниках, затем в холодильниках (воздушных и водяных) и в выделении ВСГ в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении. В сепараторе низкого давления выделяют низкомолекулярные углеводородные газы. Применяют на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фракций.

Способ *горячей сепарации ВСГ*. Газопродуктовая смесь после частичного охлаждения в теплообменниках поступает в горячий сепаратор, выделяемые в нем ВСГ и углеводородные газы охлаждают до низких

температуры в воздушных и водяных холодильниках, и далее они поступают в холодный сепаратор, где отбирают ВСГ с достаточно высокой концентрацией водорода. Применяют преимущественно на установках гидрообессеривания высококипящих фракций нефти: дизельных [illegible] и парафинов.

Из сепаратора ТВСГ направляют на очистку от сероводорода в абсорбер (на схеме не показан), где сероводород поглощают раствором моноэтаноламина. Очищенный газ поступает на прием компрессора, и его возвращают в систему циркуляции водорода. Если в результате реакции содержание водорода в циркулирующем газе резко падает, то часть этого газа отдувают после абсорбера.

В жидком гидрогенизате после сепаратора *3* растворены водород, метан, этан, пропан и бутан. Для их выделения гидрогенизат направляют в сепаратор низкого давления *16*, где выделяют часть растворенного газа. С целью окончательной стабилизации гидрогенизат под собственным давлением через теплообменник *12* направляют в стабилизационную колонну *4*. С верха колонны *4* пары бензина и газа попадают в конденсатор-холодильник 9, откуда сконденсированный газ и бензин направляют в сепаратор 6 на разделение. Газ из сепараторов *6* и *16* поступает в абсорбер для отмывки от сероводорода раствором моноэтаноламина. Бензиновый оттон из сепаратора *6* также подают на отмывку от сероводорода раствором щелочи или на отдувку углеводородным газом, после чего выводят с установки. Бензиновый оттон имеет низкое октановое число. Стабилизированное гидроочищенное дизельное топливо охлаждают в теплообменнике *14* и АВО *10* и затем откачивают с установки.

Технологический режим и материальный баланс [% (мас.)] гидроочистки дизельного топлива представлены ниже:

Парциальное давление водорода в реакторе, МПа	3,0–4,0
Температура на входе в реактор, °С:	
в начале работы	350
в конце работы (до регенерации катализатора)	420
Содержание водорода в циркулирующем газе, % (об.)	85
Кратность циркуляции 100 %-ного водорода, м³/м³ сырья	250
Объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹	3,5–4,0
Взято	
Сырье	100,0
Водород 100 %-й	0,4
Всего	100,4
Получено	
Углеводородный газ	0,6
Сероводород	1,2
Бензиновый оттон	1,3
Гидроочищенное дизельное топливо	96,9
Потери	0,4
Всего	100,4

При таком режиме содержание сернистых компонентов в гидрогенизате составляет от 0,01 до 0,2 % (мас.). Для обеспечения сверхнизкого содержания серы в гидрогенизате (до 10 ppm) процесс модернизируют по таким двум технологическим направлениям, как:

— сверхглубокая гидроочистка при высоком давлении до 9–10 МПа, температуре 315–360 °С, высоком расходе водорода и низкой (0,5–1,0 $ч^{-1}$) объемной скорости подачи сырья на катализаторах АКМ или АНМ и в двух последовательно расположенных реакторах;

— двухступенчатая гидроочистка сырья. На первой ступени осуществляют обычную гидроочистку сырья при температуре 320–400 °С и давлении 6 МПа до содержания серы 50–100 ppm в присутствии катализатора АКМ или АНМ, а на второй ступени — гидрирование при давлении 3–5 МПа, температуре 260–340 °С, объемной скорости подачи сырья 0,5–1,0 $ч^{-1}$ на катализаторе с оксидом благородного металла (платины или палладия).

Подобная двухступенчатая технология разработана компанией "*Haldor Topsoe*" при низком давлении в реакторах (3,5 МПа) и минимальном потреблении водорода. Обращают на себя внимание внутренние устройства реактора, сконструированные специалистами компании.

На рис. 5.5 представлена принципиальная схема технологии Haldor Topsoe двухступенчатой гидроочистки дизельных фракций. Технологический

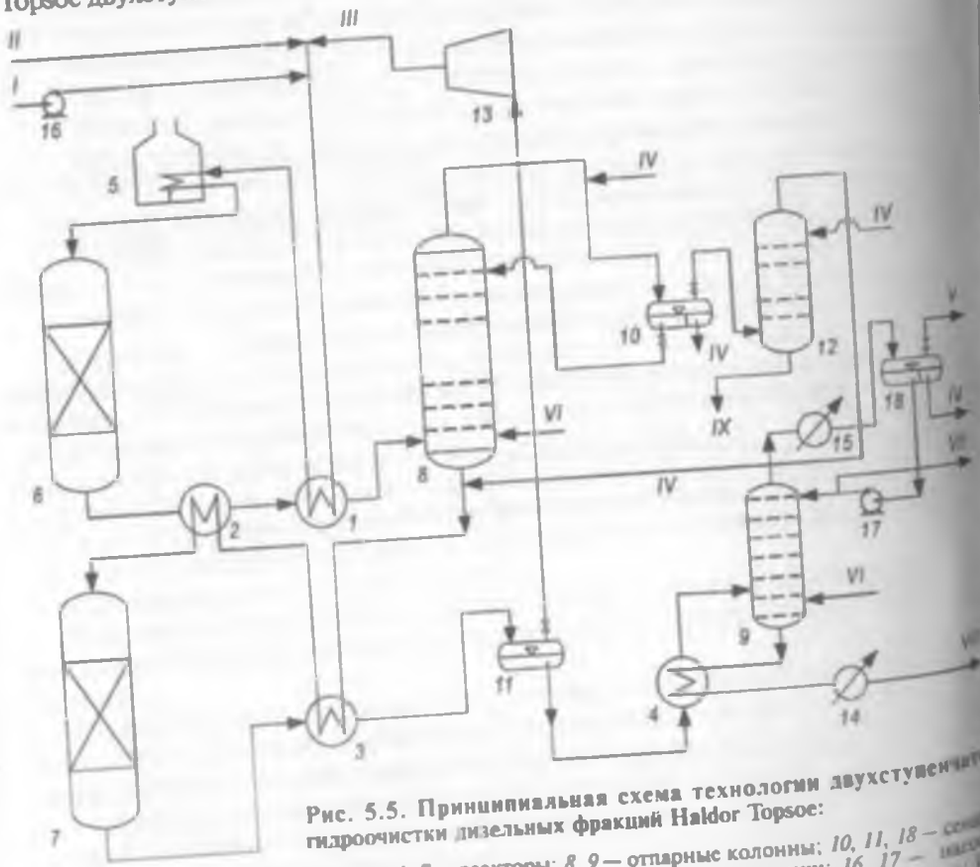


Рис. 5.5. Принципиальная схема технологии двухступенчатой гидроочистки дизельных фракций Haldor Topsoe:

1–4 — теплообменники; *5* — печь; *6, 7* — реакторы; *8, 9* — отпарные колонны; *10, 11, 18* — сепараторы; *12* — аминовый скруббер; *13* — компрессор; *14, 15* — холодильники; *16, 17* — насосы; *I* — сырье (дизельные фракции); *II* — свежий ВСГ; *III* — циркулирующий ВСГ; *IV* — вода; *V* — углеводородный газ; *VI* — пар; *VII* — бензиновая фракция; *VIII* — компонент дизельного топлива; *IX* — вода с растворенным аммиаком и сероводородом

процесс состоит из четырех блоков: гидроочистка (первая ступень), промежуточная отпарка, гидрирование (вторая ступень) и окончательная отпарка нефтепродуктов.

Сырье насосом *16* подают на смешение с ВСГ, подогревают в теплообменнике *1*, печи *5* до температуры реакции и подают в реактор гидроочистки *6* с неподвижным слоем катализатора на основе неблагородных металлов для глубокого гидрообессеривания и деазотирования сырья. Далее газопродуктовая смесь с низа реактора *6* проходит через теплообменники *2* и *1*, её охлаждают и подают в колонну *8* для отпарки от сероводорода и аммиака. Газы с верха колонны *8* промывают водой, отделяют от сероводорода и аммиака в сепараторе *10* и скруббере *12* и возвращают в газопродуктовую смесь, которая с низа колонны 8, подогретая в теплообменниках 3 и *2*, поступает в реактор *7*. В этом реакторе идет процесс деароматизации дизельных фракций на катализаторе, в который входят сульфиды или оксиды благородных металлов.

Деароматизованный продукт отходит с низа реактора *7*, его охлаждают в теплообменнике *3* и направляют в сепаратор *11*, с верха которого отделяют ВСГ, а с низа — газопродуктовую смесь. Её после нагрева в теплообменнике *4* закачивают в отпарную колонну *9*. С верха колонны выводят сероводород, углеводородный газ, небольшое количество бензина, а с низа — компонент дизельного топлива. При этом содержание серы снижают с 3000 до 10 ppm, азота — с 400 до 1,0 ppm, ароматических соединений — с 30 до 10 % (мас.).

Процесс гидрирования дизельных фракций вторичного происхождения будет рассмотрен далее.

5.1.2.4. ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Вакуумные дистилляты — традиционное сырье для процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга и производства масел. Качество вакуумных газойлей напрямую связано с глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. Вакуумные газойли 350–500 °С содержат незначительное количество металлорганических соединений и асфальтенов. Их коксуемость составляет 0,1–0,2% (мас.).

Процесс гидроочистки вакуумных дистиллятов предназначен, прежде всего, для снижения содержания сернистых и азотистых соединений в сырье, а также небольших количеств металлов. Их влияние также проявляется в падении активности работы катализатора за счет коксоотложений.

Наиболее часто его используют на стадии подготовки сырья для такого физико-химического процесса, как каталитический крекинг. С учетом современных требований к топливам новые установки каталитического крекинга обязательно должны включать процесс гидроочистки сырья. При его отсутствии целесообразно использовать гидроочистку бензина и легкого газойля каталитического крекинга. В этом случае надо понимать, что гидрооблагораживание бензина и легкого газойля приводит к некоторому снижению их балансового выхода. Тяжелый газойль каталитического крекинга в этом случае не подвергают гидроочистке.

Таблица 5.5. Показатели качества сырья и гидрогенизата процесса гидроочистки вакуумного газойля при различном давлении ВСГ

Показатель	Сырье	Гидрогенизат при давлении, МПа	
		6,3	7,0
Плотность, г/см^3	0,931	0,913	0,898
Содержание:			
серы, % (мас.)	2,6	0,25	0,02
азота, ppm	880	500	400
Коксуемость, % (мас.)	0,4	0,25	0,1
Добавка водорода, % (мас.) от сырья	0	0,51	0,94

В дальнейшем процессе каталитического крекинга из гидрогенизата с меньшим содержанием серы получают более высокие выходы бензина и пропан-пропиленовой фракции (табл. 5.6).

Таблица 5.6. Влияние содержания серы в гидрогенизате на показатели работы установки каталитического крекинга

Показатель	Без гидроочистки	Содержание серы в гидрогенизате, % (мас.)	
		0,25	0,02
Выход продукта, % (мас.)			
H_2S	1,1	0,1	0,0
C_2	3,3	3,5	2,8
$C_3 + C_4$	16,3	17,6	19,9
бензин (широкая фракция)	48,3	51,5	53,6
легкий каталитический газойль	16,7	15,7	14,0
тяжелый каталитический газойль	9,0	6,6	5,2
Кокс	5,4	5,0	4,4
Всего	100,0	100,0	100,0
Конверсия, % (об.)	74,3	77,7	80,8
Октановое число бензина:			
ИОЧ	93,2	93,0	92,7
МОЧ	80,5	80,8	81,0
Содержание серы в продуктах FCC, % (мас.):			
в бензине	0,36	0,02	0,002
в легком каталитическом газойле	3,00	0,34	0,03

Гидроочистка сырья улучшает эксплуатационные характеристики установки каталитического крекинга, при этом:

— возрастает конверсия сырья в легкие продукты;
— растет выход бензина;
— падает выход кокса.

5.1.3. ГИДРООЧИСТКА НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Главная проблема технологии гидроочистки мазутов и гудронов — отравление катализаторов металлорганическими соединениями сырья, что существенно отличает её от технологий гидроочистки вакуумного газойля. Поэтому для переработки нефтяных остатков целесообразно совмещение технологий деметаллизации с технологиями гидроочистки от сернистых и азотистых соединений сырья.

Современные промышленные технологии гидроочистки нефтяных остатков различны в основном в схемах реакторных блоков. Такой критерий позволяет выделить такие варианты технологий, как:

— гидроочистка в одном реакторе с многослойным катализатором (в начале процесса — крупнопористый металлоемкий катализатор, а затем — с высокой гидрообессеривающей активностью);

— гидроочистка в нескольких реакторах со стационарным слоем катализатора, из которых головной (предварительный) реактор предназначен для деметаллизации сырья на дешевых металлоемких (часто нерегенерируемых) катализаторах, а последний (или последние) — для гидроочистки деметаллизированного сырья;

— гидроочистка в реакторе с трехфазным псевдоожиженным слоем катализатора, который позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим реагирования и поддержание необходимой степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счет непрерывного вывода из реактора части катализатора и замены его свежим или регенерированным.

Для облегчения процесса гидроочистки гудронов с высоким (>300 г/т) содержанием в сырье соединений металлов используют на стадии его подготовки технологию деасфальтизации (см. раздел 2.4.1.1) растворителями, которая обеспечивает получение остаточного продукта, практически не содержащего асфальтенов и порфиринов (соединений с металлами). Процесс позволяет перерабатывать сырье весьма широкого группового химического состава. Получаемый деасфальтизат подвергают гидроочистке под давлением 7,0–10,0 МПа в стационарном слое катализатора.

Длительность непрерывной работы катализатора при гидроочистке деасфальтизата составляет 8–10 тыс. ч. Содержание сернистых соединений в гидрогенизате составляет примерно 0,5–0,8 % (мас.).

Материальный баланс [% (мас.)] процесса гидроочистки деасфальтизированного гудрона смеси западносибирских нефтей представлен ниже:

Поступило	
Деасфальтизат	100,0
Водород	1,0
Итого	101,0
Получено	
Газ C_1–C_4, включая NH_3 и H_2S	3,6
Фр. C_5–200 °С	1,8
Фр. > 200 °С	95,6
Итого	101,0

Из освоенных промышленностью процессов оригинальным, наиболее технологически гибким и достаточно эффективным является процесс гидроочистки тяжелых нефтяных остатков, разработанный компанией "*Axens*". Его принципиальная технологическая схема представлена на рис. 5.7.

Реакторный блок установки состоит из защитных реакторов *2* и *3*, двух основных реакторов глубокой гидродеметаллизации *4* и *5* и двух реакторов гидроочистки *6* и *7*. Защитные реакторы *2* и *3* взаимозаменяемы: когда

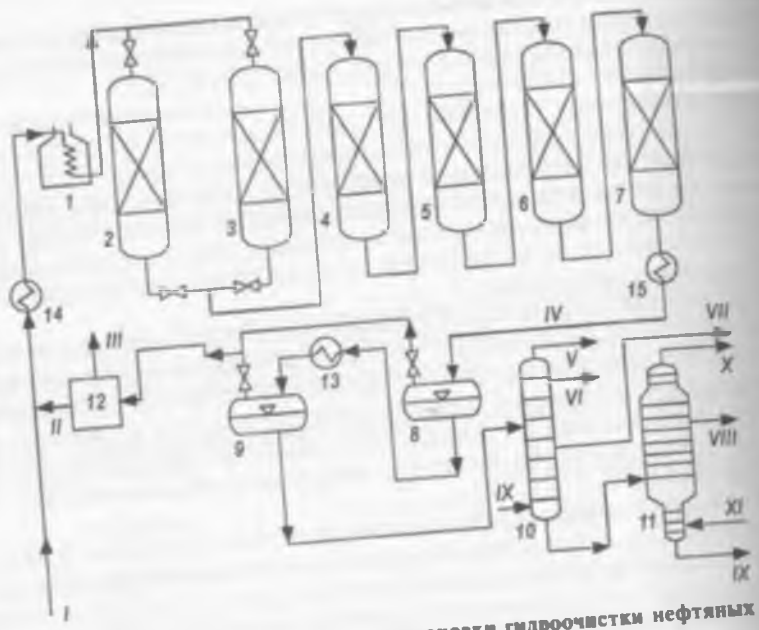


Рис. 5.7. Принципиальная схема установки гидроочистки нефтяных остатков:

1 — печь; *2, 3, 6, 7* — реакторы гидроочистки; *4, 5* — реакторы деметаллизации; *8* — горячий сепаратор ВСГ; *9* — холодный сепаратор ВСГ; *10* — атмосферная колонна; *11* — вакуумная колонна; *12* — секция аминной очистки; *13–15* — теплообменники; *I* — сырье; *II* — водородсодержащий газ; *III* — сероводород; *IV* — продукты гидроочистки; *V* — газ; *VI* — бензин; *VII* — дизельная фракция; *VIII* — газойль; *IX* — остаток; *X* — пары с верха вакуумной колонны; *XI* — пар

катализатор в работающем реакторе теряет свою деметаллизирующую активность, переключают на другой резервный реактор без остановки установки. Продолжительность непрерывной работы реакторов составляет: защитных — 3–4 месяца, остальных — 1 год.

Исходное сырье (мазуты, гудроны) смешивают с ВСГ, нагревают в печи *1* до требуемой температуры, затем сырье последовательно проходит защитный, основные реакторы гидродеметаллизации и гидроочистки. Продукты гидроочистки подвергают горячей сепарации в аппарате *8* и холодной сепарации в аппарате *9*, далее стабилизации и фракционированию в атмосферной *10* и вакуумной *11* колоннах. Водородсодержащий газ вместе с сероводородом поступает в секцию очистки газа с помощью МЭА. Сероводород идет далее на получение серы или серной кислоты, а ВСГ возвращается на смешение с сырьем.

В качестве катализатора в реакторах 2–5 используют модифицированный гидрирующими металлами оксид алюминия, обладающий высокой металлоемкостью и дешевизной.

Степень очистки сырья от соединений серы и металлов достигает 90 %. Получают от 12 до 25 % (мас.) бензина и дизельного топлива.

Процесс гидроочистки мазутов, деасфальтизатов, гудронов, используемый на стадии подготовки сырья для каталитического крекинга, позволяет решить целый ряд важнейших технологических, экологических и экономических проблем:

— уменьшить содержание соединений металлов и серы в сырье и обеспечить получение малосернистых продуктов каталитическим крекингом, а также снизить выброс оксидов серы в атмосферу;

— снизить коксуемость сырья;

— повысить выход целевых фракций и уменьшить расход катализатора на установках каталитического крекинга.

Процесс проводят под давлением водорода 10–15 МПа при температурах 300–400 °С. При этом происходит разложение металлосодержащих компонентов с выделением металла на катализаторе, а также удаление некоторой части соединений серы и азота в виде сероводорода и аммиака.

При температурах менее 360 °С степень удаления никеля выше, чем ванадия. По мере повышения температуры при низкой объемной скорости степень удаления никеля становится меньше, чем ванадия. Это связано с различной скоростью адсорбции металлосодержащих молекул на поверхности катализатора.

Содержащийся в порфирине ванадий прочно связан с кислородом, который, в свою очередь, образует прочные связи с поверхностью катализатора, облегчая удаление ванадия. При низких температурах и объемной скорости 0,5 $ч^{-1}$ содержание асфальтенов снижают незначительно. При 320–340 °С максимальная степень удаления асфальтенов не превышает 20 %. Однако по мере повышения температуры реакции степень удаления асфальтенов повышают, и при 420 °С и объемной скорости 0,75 $ч^{-1}$ она достигает 62 %.

В промышленности кроме технологии компании *"Axens"* нашли применение и ряд других технологий гидроочистки остаточного сырья.

Технологии RCD и VRDS разработаны фирмой *UOP* для гидроочистки нефтяных остатков. Сырье вместе со свежим водородом и циркулирующим газом подогревают и подают в реактор, в котором на неподвижном катализаторе происходит очистка от сернистых и азотных соединений и металлов.

Обработку сырья проводят в двух последовательно соединенных реакторах со стационарными слоями катализаторов двух типов. Оба катализатора обладают обессеривающей активностью, однако для катализатора в первом реакторе характерна более высокая деметаллизирующая активность и адсорбционная емкость по металлам, а для катализатора во втором реакторе — повышенное гидрообессеривание. Количество катализатора в системе зависит от типа сырья, условий проведения процесса и необходимой продолжительности пробега установки. Процесс протекает при давлении 10–15 МПа, температуре 343–472 °С и объемной скорости подачи сырья 0,2–1,0 $ч^{-1}$.

В табл. 5.7 приведены показатели процесса RCD и VRDS при использовании в качестве сырья мазута и гудрона. В гидрогенизате фракции 343–538 °С технологии RCD содержание соединений серы, азота и металлов существенно ниже, чем в исходном сырье, что позволяет увеличить выход целевых продуктов в каталитическом крекинге.

Таблица 5.7. Показатели процессов RCD и VRCD для сырья двух видов

Показатель	Мазут (RCD)	Гудрон (VRCD)
Плотность при 20 °С, кг/м³	963,9	1019,5
Содержание, % (мас.):		
S	3,6	4,7
N	0,2	0,31
металлы (Ni + V), мг/кг	44	95
Выход фракций после гидроочистки, % (об.):		
C_3–177 °С	2,3	3,4
177–343 °С	6,8	9,7
343–538 °С	56,7	30,8
> 538 °С	36,1	60,0

Характеристики фракции 343–538 °С гидрогенизата представлены ниже:

Плотность при 20 °С, кг/м³	896,7	927,9
Содержание:		
S, % (мас.)	0,2	0,4
N, % (мас.)	0,1	0,1
Металлы (Ni + V), мг/кг	< 0,5	< 0,5
Коксуемость по Конрадсону, % (мас.)	0,2	0,2

Технологии RDS и VRDS, разработанные фирмой "*Chevron*", предназначена для гидроочистки остаточного сырья (мазутов и гудронов) от соединений серы, азота, металлов и асфальтенов, имеет похожие условия процессов. Специальные катализаторы сохраняют высокую активность и селективность даже после отложения на них металлов; продолжительность работы катализатора составляет 6–12 мес.

5.1.4. ГИДРИРОВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТОВ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

К дистиллятам вторичного происхождения относят бензиновые, керосиновые, дизельные и вакуумные фракции с установок каталитического крекинга, коксования, висбрекинга, пиролиза и др. Все эти дистилляты содержат значительные количества непредельных и полициклических ароматических углеводородов, производных бензо- и дибензотиофенов.

На многих НПЗ гидрирование алкенов и полициклических аренов во вторичных дистиллятах проводят вместе с гидроочисткой прямогонных нефтяных фракций. Однако необходимо отметить, что условия протекания реакций гидроочистки – превращения гетероорганических соединений — и реакций гидрирования алкенов, полициклических аренов различны. Для каждой из этих реакций предпочтительны свои специфические катализаторы и существует оптимальный диапазон значений параметров технологического режима. Реакции гидрирования алкенов и аренов – экзотермические, причем тепловой эффект гидрирования аренов существенно выше. Количество теплоты, выделяемой в результате этих реакций, значительно превышает тепловые эффекты реакций превращения органических соединений серы, что вызывает значительный рост

температуры в слое катализатора. Для такого процесса необходимы иные технологические условия и иная природа или состав катализатора во избежание его быстрого закоксовывания. Повышенное содержание в сырье полициклических аренов требует более высокого расхода водорода в процессе его гидрирования или деароматизации. Чтобы добиться улучшения качества гидрогенизата, процесс гидрирования дистиллятов вторичного происхождения необходимо отделять от процесса гидроочистки прямогонных дистиллятов. Как правило, в одном реакторе установки проводят гидрирование вторичного сырья, а затем в другом реакторе, который расположен после первого, осуществляют гидроочистку прямогонного сырья.

Гидрирование алкенов происходит преимущественно на катализаторах, в состав которых входят оксиды благородных металлов (например, платины, вольфрама, палладия или никеля) в температурном интервале 50–200 °С. Удаление серы, находящейся в замкнутых циклах органических соединений (бензотиофен или дибензотиофен), происходит преимущественно в результате реакций гидрирования и расщепления ароматических колец на алюмоникельмолибденовых катализаторах.

5.1.4.1. ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗИНОВ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Известны два типа технологий процесса гидрирования бензинов вторичного происхождения: технология гидрирования бензинов термических процессов и технология гидрирования бензинов каталитического крекинга (БКК). Главное различие между ними — обязательное сохранение высокого октанового числа у бензина каталитического крекинга. Октановое число БКК составляет 92–94 пункта по исследовательскому методу, и при гидрировании важно как можно меньше его понизить, сохранив глубину гидроочистки. Поэтому для БКК разработана специальная технология, которая основана на селективном гидрировании алкенов в его тяжелой части. Этой технологией с некоторыми разновидностями владеют компании "*Axens*" (Франция), "*Exxon-Mobil*" (США), *CD TECH* (США).

Компания "*Axens*" разработала технологию гидроочистки БКК с сохранением высокого выхода бензина и с наименьшей потерей в октановом числе, получившую название **Prime G⁺** (рис. 5.8). Бензин каталитического крекинга после нагрева в теплообменнике *1* и печи *2* направляют в реактор *3*, где происходит неглубокая гидроочистка и селективное гидрирование олефинов при давлении 2 МПа и температуре 250 °С на неподвижном двухслойном катализаторе.

После реактора *3* гидрогенизат БКК направляют в ректификационную колонну *4*, где его разделяют на тяжелую и легкую части. Легкую часть выводят с установки, а тяжелый гидрогенизат после нагрева в теплообменнике *5* и печи *6* подают в реактор глубокой гидроочистки *7*, после чего в стабилизационной колонне *8* его сепарируют от газа. В реакторе *7* происходит глубокая гидроочистка и насыщение олефинов, хотя степень насыщения их ограничена.

При использовании одного реактора происходит более значительное падение октанового числа бензина. Далее легкую и тяжелую части гидрогенизата БКК смешивают и получают высокооктановый компонент

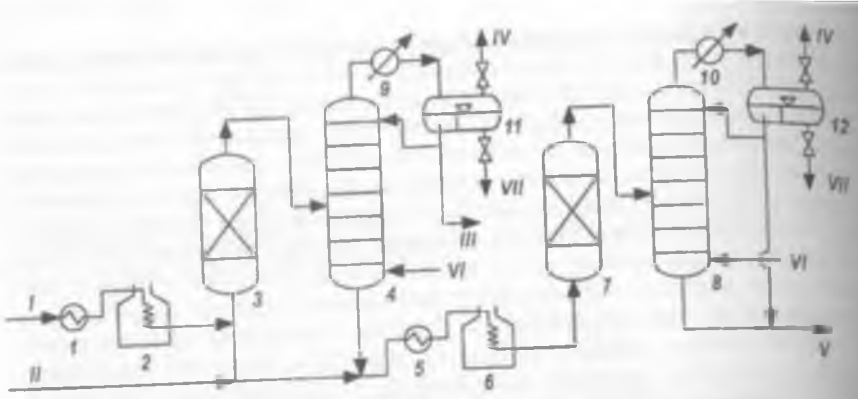


Рис. 5.8. Технологическая схема процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга:

1, 5 — теплообменники; *2, 6* — печи; *3* — реактор гидрирования; *4* — разделительная колонна; *7* — реактор глубокой гидроочистки; *8* — стабилизационная колонна; *9, 10* — холодильники; *11, 12* — сепараторы; *I* — бензин каталитического крекинга; *II* — водород; *III* — легкий гидрогенизат; *IV* — газ; *V* — тяжелый гидрогенизат; *VI* — водяной пар; *VII* — конденсат

бензина. Процесс характеризуют высокой степенью обессеривания, легким гидрированием олефинов, отсутствием протекания реакций гидрирования аренов, незначительным потреблением водорода и небольшим падением октанового числа. Ниже приведены значения некоторых показателей качества БКК до и после гидроочистки:

	БКК (40–220 °С)	Гидрогенизат БКК
Содержание серы, ppm	2000	50
Октановое число:		
ИОЧ	91	88,8
МОЧ	79	78,2
Степень обессеривания, %	—	98,0

В России аналогичный процесс разработан в ОАО "ВНИИ НП" с участием ОАО "ВНИПИнефть".

Большинство бензинов вторичного происхождения (за исключением бензина пиролиза) не имеют высокого октанового числа, и их подвергают глубокой гидроочистке с полным насыщением алкенов при давлении 5 МПа. После этого гидроочищенные бензины направляют на процессы риформинга или пиролиза. Процесс глубокой гидроочистки вторичных бензинов сопровождают высокий тепловой эффект реакции и быстрая дезактивация катализатора. Для предотвращения этих нежелательных явлений применяют полочный реактор, в котором между слоями катализатора вводят смесь холодного циркулирующего ВСГ и рециркулята (гидроочищенного бензина).

Иногда применяют технологию совместной глубокой гидроочистки смесевого сырья — вторичных бензинов (10–30 %) с прямогонным дизельным топливом (90–70 %).

Оптимальные условия совместной гидроочистки бензинов термических процессов и дизельного топлива следующие: температура 340–360 °С, давление 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 2–5 $ч^{-1}$, соотношение водород : сырье = 300 $м^3/м^3$.

Близкие результаты по степени очистки обеспечивают и при совместной гидроочистке прямогонных и вторичных бензинов. В этом случае содержание бензина коксования или термического крекинга не должно превышать 30–40 %.

Особый случай — когда гидроочистке подвергают бензиновую фракцию пиролизной смолы, содержащую 60–65 % аренов. Если бензин пиролиза предназначен для последующего использования в качестве топливного компонента, то достаточно одноступенчатой гидроочистки с насыщением только нестабильных диеновых и алкенилароматических углеводородов. Для этого используют палладий-сульфидный катализатор, обладающий высоким уровнем активности, селективности и стабильности к отравлению сернистыми соединениями. Гидроочистку проводят при 2,2–2,5 МПа, объемной скорости 1,4–2,6 $ч^{-1}$ и кратности циркуляции водорода примерно 100 $м^3$ на 1 $м^3$ сырья.

5.1.4.2. ГИДРИРОВАНИЕ КЕРОСИНОВЫХ И ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Гидрирование дистиллятных фракций вторичного происхождения (смесь керосиновых и дизельных фракций) осуществляют в промышленности в смеси с прямогонными фракциями с последующей гидроочисткой, что позволяет получить компоненты моторных топлив с низким содержанием серы. Принципиальная схема такой технологии изображена на рис. 5.9.

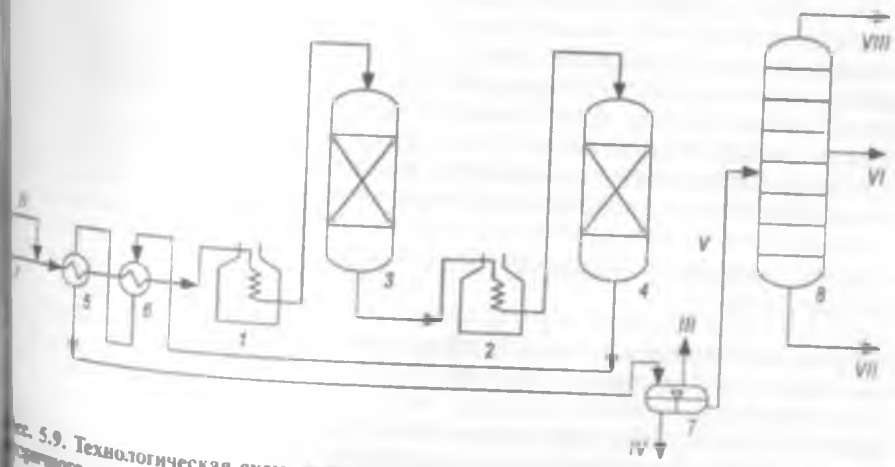


Рис. 5.9. Технологическая схема гидрирования и последующей гидроочистки дистиллятов вторичного происхождения в смеси с прямогонными фракциями:

1, 2 — печи; *3, 4* — реакторы; *5, 6* — теплообменники; *7* — сепаратор; *8* — колонна фракционирования; *I* — сырье; *II* — водоросодержащий газ; *III* — газ; *IV* — вода; *V* — стабильный гидрогенизат; *VI* — керосин; *VII* — дизельное топливо; *VIII* — газ и бензин

Сырье смешивают с ВСГ, нагревают в теплообменниках *5*, *6* и печи *1* до 250 °С и направляют в реактор *3*, где происходит процесс гидрирования алкенов. Объемная скорость подачи сырья (от 6 до 10 $ч^{-1}$), катализатор, соотношение водород : сырье оптимизированы именно для осуществления реакций гидрирования. Гидрогенизат после реактора 3 подогревают в печи *2*, после чего он поступает в реактор *4*, где происходят реакции деароматизации и гидроочистки. Состав катализатора в реакторе *4* и технологические параметры определяют исходя из присутствующих в сырье полициклических аренов, серо- и азотсодержащих соединений, а также от требований к качеству получаемого продукта. Далее гидрогенизат охлаждают в теплообменниках *5* и *6*, затем он проходит сепаратор *7* и поступает в колонну *8*, из которой откачивают гидроочищенную бензиновую фракцию с низким октановым числом, керосин и компонент товарного дизельного топлива.

Для получения компонента дизельного топлива с содержанием серы 10 ppm температура в реакторе *4* должна быть не менее 340 °С, давление 4,0 МПа, объемная скорость подачи сырья не более 0,8 $ч^{-1}$, количество подаваемого в зону реакции водорода должно превышать его химическое потребление не менее чем в 8 раз, катализатор на основе благородного металла (никеля, вольфрама и т.д.). После реактора *3* содержание алкенов в гидрогенизате снижают в 15 раз, а после реактора *4* содержание полициклических ароматических компонентов уменьшают в 2,5 раза.

Гидрирование дистиллятов вторичного происхождения с получением дизельного топлива со сверхнизким содержанием сернистых компонентов целесообразно проводить в две стадии: сначала гидрирование алкенов, а затем гидрирование (гидродеароматизация) полициклических аренов и гидроочистку для удаления гетероатомных соединений. На первой стадии получают продукт с остаточным содержанием соединений серы 50–100 ppm. Данная технология положительно себя зарекомендовала при гидрировании легких газойлей каталитического крекинга и коксования. Её успешно используют компании "*Criterion*", "*Lummus*", "*Haldor Topsoe*", "*Sud Chemie*", "*Akzo Nobel*" и др.

Процесс осуществляют при давлении 5–10 МПа, температуре 320–420 °С, объемной скорости подачи сырья 0,5–1,0 $ч^{-1}$ на сероустойчивых никель-молибденовых и никель-вольфрамовых катализаторах.

5.1.4.3. ГИДРИРОВАНИЕ (ГИДРОДЕАРОМАТИЗАЦИЯ) МАСЛЯНОГО СЫРЬЯ

Технология направлена на гидрирование аренов, что позволяет улучшить цвет, устойчивость к окислению при хранении, стабильность и деэмульгирующие свойства продукта.

Давление 15–30 МПа, температура 340–420 °С, объемная скорость подачи сырья 0,5–1,5 $ч^{-1}$. В качестве катализатора используют бифункциональный катализатор, в котором гидрирующие функции осуществляют такие активные компоненты, как сульфиды вольфрама, никеля с вольфрамом или никеля с хромом, а кислотные функции — оксид алюминия. Активные компоненты вводят в концентрациях до 70 % (мас.).

5.2. Гидрокрекинг

5.2.1. НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Гидрокрекинг — один из самых быстроразвивающихся процессов нефтепереработки. Достаточно сказать, что мощности установок гидрокрекинга за последние 20 лет выросли в мире в четыре раза и достигли почти 250 млн $м^3$ сырья в год. Процесс позволяет путем подбора соответствующих катализаторов и параметров технологического режима получать практически из любого нефтяного сырья высокий выход широкого ассортимента высококачественных компонентов основных нефтепродуктов — сжиженных газов, реактивных и дизельных топлив, компонентов масел и др.

Гидрокрекинг — единственный физико-химический процесс нефтепереработки, позволяющий заметно расширить ресурсы реактивного топлива.

Процессы гидрокрекинга в зависимости от степени конверсии подразделяют на легкий (ЛГК) и глубокий (ГГК). Степень конверсии в первом случае составляет 10–50 %, а во втором — более 50 % соответственно.

Большинство технологий процесса гидрокрекинга рассчитано на переработку дистиллятного сырья (тяжелые атмосферные и вакуумные газойли, газойли крекинга и коксования, деасфальтизаты). Для гидрокрекинга характерны высокая селективность и гибкость: незначительные изменения условий процесса существенно изменяют характер продуктов. На одном и том же катализаторе можно получать максимальные количества различных целевых продуктов только путем изменения условий фракционирования, температуры реакции и производительности.

Для получения максимального количества реактивного или дизельного топлива обычно используют одноступенчатую схему гидрокрекинга. По мере ухудшения качества сырья применяют двухступенчатую схему. При переработке сырья по двухступенчатой схеме выход дизельного или реактивного топлива меньше, чем при одноступенчатой. Однако двухступенчатая схема обладает большей гибкостью, что позволяет перерабатывать дистиллятное сырье любого качества, а также почти без изменения производительности установки переходить от выработки максимального количества дизельного топлива к выработке максимального количества реактивного топлива или бензина.

Химизм процесса. Химические реакции, протекающие в процессе гидрокрекинга, во многом идентичны реакциям каталитического крекинга. Однако присутствие водорода тормозит все реакции, протекающие через промежуточное образование олефинов.

Основные химические реакции и типы образующихся соединений при гидрокрекинге нефтяного сырья представлены в табл. 5.8.

Катализаторы гидрокрекинга. Материальный баланс процесса и качество продуктов в значительной степени зависят от свойств катализатора. В зависимости от целевого назначения процесса применяют катализаторы с преобладанием или гидрирующей, или крекирующей функции.

Таблица 5.8. Основные реакции и продукты гидрокрекинга нефтяного сырья

Исходные соединения сырья	Реакция	Продукты гидрокрекинга
н-Алканы	Изомеризация, разрыв цепи (крекинг)	Низкокипящие изоалканы
Циклоалканы	Раскрытие кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны, *н*-алканы C_5–C_6 и низкокипящие изоалканы
Алкиларены	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование	Алкиларены C_8–C_9, низкокипящие изоалканы и циклоалканы
Циклоалканоарены	Раскрытие кольца	То же
Полициклические арены	Гидрирование	То же
Алкены	Изомеризация, разрыв цепи (крекинг), гидрирование	Низкокипящие изоалканы

Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, как правило, состоят из следующих основных компонентов:

— кислотного (аморфного или кристаллического алюмосиликата — цеолита) или оксида алюминия, обеспечивающего расщепляющую и изомеризующую функции катализатора; для усиления кислотности в катализатор могут вводить галогены;

— соединений металла или сочетания металлов в восстановленной, оксидной или сульфидной форме, обеспечивающих гидрирующую и расщепляющую функции;

— связующего, обеспечивающего механическую прочность и оказывающего влияние на формирование пористой структуры катализатора.

Бифункциональность катализаторов гидрокрекинга определяет химизм превращения органических молекул сырья.

Промышленные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля различных фирм существенно различаются по химическому составу, но, как правило, в качестве гидрирующих металлов содержат Ni(Co) и Mo(W).

Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняют кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Таким образом, бифункциональные катализаторы гидрокрекинга с оптимальной гидрирующей и высокой кислотной активностями обеспечивают:

— небольшой выход легких алканов C_1–C_3;

— высокое содержание *i*-C_4 (до 70–80 %) в бутановой фракции;

— высокое содержание изоалканов (до 95 %) во фракциях C_5–C_6, что обеспечивает ИОЧ легкого бензина гидрокрекинга на уровне 86–88;

— содержание во фракции C_7+ до 50 % (мас.) циклоалканов (прекрасное сырье для риформинга);

— высокое содержание изоалканов и низкое — бициклических аренов в керосиновых фракциях, что делает их высококачественным топливом для реактивных двигателей;

— низкое содержание ароматических компонентов в дизельных фракциях, которые преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана и имеют высокие значения цетановых чисел и достаточно низкие — температуры застывания.

В случае переработки тяжелого сырья, особенно остатков, наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют, кроме азотистых оснований, асфальтены и порфирины, содержащие металлы никель и ванадий. Поэтому технология гидрокрекинга может включать два реактора. В первом проводят гидроочистку, неглубокий гидрокрекинг полициклических аренов и деметаллизацию. Катализаторы этого этапа идентичны катализаторам процесса гидроочистки. Во втором реакторе облагороженное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей 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 нормальных алканов. Дегидрирующие и гидрирующие функции в таких катализаторах выполняют те же металлы и соединения, что и в процессах гидроочистки.

Использование цеолитных катализаторов, направленное на максимальное производство бензина, позволяет перейти от двухступенчатой схемы к квазиодноступенчатой, т. е. исключить стадию фракционирования продукта после первой ступени. Цеолитсодержащие катализаторы обеспечивают максимальный выход средних дистиллятов, высокую гибкость и возможность проведения процессов в более мягком режиме.

Широкое внедрение гидрокрекинга требует больших капиталовложений и эксплуатационных затрат, обусловленных необходимостью проведения процесса при высоком давлении и с большим расходом водорода. В этой связи интенсивно применяют процессы легкого гидрокрекинга (ЛГК), которые позволяют при умеренном давлении (менее 10 МПа) получать высокий выход средних дистиллятов и значительное количество высококачественного сырья ККФ. Современные катализаторы гидрокрекинга дают возможность реализовать этот процесс на обычных установках гидроочистки вакуумного газойля при их небольшой реконструкции.

Гидрокрекинг — один из наиболее перспективных процессов деструктивной переработки тяжелого дистиллятного и остаточного сырья. В последние годы резко активизированы работы по совершенствованию технологий процесса гидрокрекинга остатков, основанных на использовании реакторов со стационарным, кипящим или суспендированным слоем катализаторов. Однако вследствие высокой скорости дезактивации катализаторов соединениями металлов, содержащимися в остаточном сырье, гидрокрекинг на стационарном слое катализатора требует высоких эксплуатационных затрат.

Сырье. Современный процесс гидрокрекинга позволяет перерабатывать практически все нефтяные дистилляты — как прямогонные, так и вторичные после физико-химических процессов переработки НГС. Технологии процессов гидрокрекинга, а также их аппаратурное оформление существенно различны в зависимости от свойств сырья и требуемого качества продукции.

Большое значение для выбора условий процесса гидрокрекинга имеет групповой химический состав сырья и, особенно, содержание аренов, азот- и серосодержащих соединений, а также САВ. Их концентрация в нефтяных дистиллятах зависит от фракционного состава и молекулярной массы последних. Качество сырья для процесса гидрокрекинга предопределяет схему его переработки. Особенно важны температурные пределы выкипания нефтяных дистиллятов, так как с ростом средней температуры кипения сырья происходит увеличение содержания в них аренов, а также соединений серы и азота. В высококипящих вакуумных дистиллятах возможно присутствие смол и асфальтенов.

В нефтепереработке для оценки качества дистиллята с учетом как его интервала кипения, так и химической природы употребляют специальный показатель — *характеризующий фактор*.

Обычно его обозначают *CF* (Characterization factor) и описывают зависимостью

$$CF = \frac{1{,}216\sqrt[3]{T}}{\rho},$$

где T — средняя температура кипения дистиллята, К; ρ — плотность дистиллята, г/см^3.

Значение плотности в определенной степени учитывает природу дистиллята: чем более выражен ароматический характер сырья, тем выше плотность дистиллятов в данных пределах выкипания. Дистилляты, полученные в результате процессов каталитического крекинга и термических процессов, имеют более высокую плотность, чем прямогонные.

Азотсодержащие соединения сырья — это каталитические яды (особенно для аморфного алюмосиликатного носителя). Для их удаления необходима двухступенчатая схема (с предварительной глубокой гидроочисткой). Использование цеолитов, характеризующихся меньшей чувствительностью к азотистым соединениям, позволяет поддерживать умеренное давление водорода. Присутствие соединений серы в сырье не представляет значительных проблем для процесса гидрокрекинга. Вследствие низких значений энергии связи C–S такое сырье легко подвергают гидрокрекингу. Глубокая очистка сырья от сернистых соединений необходима лишь при использовании платиновых и палладиевых катализаторов, весьма чувствительных к отравлению серой. Гидрокрекинг нефтяных дистиллятов, содержащих большое количество серы [до 3 % (мас.)], проходит с повышенным расходом водорода.

Сырье, поступающее на гидрокрекинг, не должно содержать высокомолекулярных конденсированных соединений, а также асфальтенов. Превращение этих соединений в условиях гидрокрекинга приводит к образованию кокса, который оседает на поверхности катализатора, что способствует быстрой дезактивации последнего. Если содержание коксообразующих соединений велико, то сырье подвергают гидрированию на стадии подготовки сырья, а на вторую ступень основного физико-химического процесса гидрокрекинга подают облагороженное сырье.

Целесообразно также удаление из сырья тяжелых металлов (никеля, ванадия, железа), содержащихся в виде металлорганических соединений. Указанные металлы оседают на катализаторе и снижают его активность, поэтому для стадии подготовки сырья разработан ряд процессов, позволяющих существенно (на 80–90 %) снизить концентрацию соединений тяжелых металлов в сырье гидрокрекинга. Наиболее эффективный из них — процесс гидроочистки.

Тем не менее, достаточно распространены в мировой практике и физические процессы сепарации на стадии подготовки сырья для процесса гидрокрекинга, например технология сольвентной деасфальтизации гудрона, разработанная компанией "*Lurgi*" (раздел 2.4.1).

В настоящее время к сырью процесса гидрокрекинга (вакуумному дистилляту) предъявляют следующие требования по содержанию дезактивирующих компонентов и коксуемости (не более):

Содержание:	
азота, % (мас.)	0,12
тяжелых металлов, г/т	2,0
асфальтенов (нерастворимых в гептане), % (мас.)	0,05
Коксуемость, % (мас.)	0,3

Расход водорода и катализаторов в процессе гидрокрекинга высококипящего сырья значительно выше по сравнению с гидрокрекингом легких и средних дистиллятов, что увеличивает стоимость переработки такого сырья.

Пределы выкипания и качество сырья, подаваемого на переработку в процессе гидрокрекинга, зависят от ассортимента и качества необходимых продуктов. В нефтеперерабатывающей промышленности США, где существует большая потребность в легких моторных топливах (бензинах и авиакеросинах), основным продуктом, получаемым на большинстве установок гидрокрекинга, являются легкие топливные фракции. Сырье таких установок — средние нефтяные дистилляты, циркулирующие газойли процесса каталитического крекинга, а также вакуумные дистилляты. Для Европы характерна большая потребность в дизельном топливе. Поэтому большинство установок гидрокрекинга в странах ЕЭС работают на получение этого продукта, а в качестве сырья используют в основном вакуумные дистилляты.

Управление процессом. Температура процесса и объемная скорость подачи сырья — взаимосвязанные параметры, и их уровень определяет условия ведения процесса. Изменение одного из указанных параметров или одновременное изменение обоих является способом управления процессом гидрокрекинга, т. е. способом регулирования выхода и свойств получаемых продуктов.

Температура реакции — наиболее важный параметр процесса гидрокрекинга, зависящий от происхождения сырья, требуемого качества продуктов и активности катализатора в данный момент. Процесс гидрокрекинга проводят в широком диапазоне температур — от 320 до 460 °С. С ростом температуры происходит увеличение скорости реакций деструкции молекул сырья, что приводит к повышению степени превращения

сырья в легкие продукты. При переработке нефтяных дистиллятов температура реакции составляет обычно 350–420 °С, и лишь в отдельных случаях процесс проводят при температуре выше 420 °С (при высоком содержании азотистых соединений).

Повышенная температура реакции значительно снижает селективность процесса, что приводит к усиленному газообразованию, а также способствует уменьшению соотношения содержания изопарафиновых и *н*-парафиновых соединений в продуктах и повышению расхода водорода. При высоких температурах (400–420 °С) значительно выше выход легких газообразных продуктов и расход водорода, чем при низких температурах (360–380 °С). Поэтому наиболее целесообразно проводить процесс при возможно низкой температуре реакции. Понижение температуры при гидрокрекинге возможно в случае переработки относительно легких дистиллятов в присутствии активных катализаторов с сильной расщепляющей способностью (например, на цеолитсодержащих катализаторах). Для осуществления низкотемпературного процесса гидрокрекинга желательно организовать на стадии подготовки сырья удаление соединений азота.

Температура реакции гидрокрекинга зависит от *объемной скорости подачи сырья*. Понижая её, можно проводить процесс при более низкой температуре и достигать требуемой степени превращения сырья за счет увеличения времени реагирования. Таким образом, уменьшение объемной скорости подачи сырья позволяет снизить температуру процесса и способствует улучшению селективности процесса, повышению выхода целевых продуктов, уменьшению расхода водорода, а также увеличению продолжительности цикла работы катализатора.

Вследствие указанных особенностей большинство современных процессов гидрокрекинга дистиллятного сырья проводят при невысоких значениях объемной скорости подачи сырья 0,3–0,7 $ч^{-1}$, в отдельных случаях – до 1,0–1,2 $ч^{-1}$.

Катализатор гидрокрекинга за время эксплуатации подвержен дезактивации, что приводит к понижению степени превращения сырья. На практике для устранения последствий такой дезактивации катализатора и для поддержания выхода продуктов на постоянном уровне применяют ступенчатое повышение температуры реакции. Пределы её изменения зависят от начальной температуры: чем она ниже, тем выше может быть этот предел. Таким способом обеспечивают работу катализатора до момента его регенерации или полной замены. Если начальная температура на выходе из реактора составляет, например, 320 °С, то перед регенерацией катализатора она может достигать значений 420 °С, т. е. разница температуры реакции в начале и в конце цикла составляет до 100 °С. При высокой начальной температуре возможность повышения температуры реакции ограничена 30–50 °С. В случае использования регенерированных катализаторов повышение конечной температуры процесса по сравнению с начальной происходит быстрее, чем для свежих катализаторов.

Влияние давления на процесс гидрокрекинга. При давлении выше 15–20 МПа реакции уплотнения молекул и коксообразования, вызывающие блокирование активной поверхности катализаторов углеродистыми отложениями, термодинамически подавлены. При давлении выше 30 МПа они

обычно бывают остановлены. Поэтому в окислительной регенерации катализаторов в последнем случае нет необходимости, их следует лишь заменить через 3–4 года эксплуатации. При высоком давлении все реакции, характерные для гидрокрекинга, протекают стабильно с неизменной интенсивностью, присущей применяемым катализаторам в течение длительного времени. Особенно ускоренно при высоких давлениях протекает гидрирование полициклических аренов вследствие устранения химических и термодинамических ограничений и облегчения подвода водорода к активной поверхности катализатора. Однако при этом существенно возрастает металлоемкость оборудования, связанная с повышением давления, что ведет к удорожанию процесса. Поэтому указанные условия целесообразны лишь при переработке тяжелого и, особенно, остаточного сырья.

При умеренных давлениях (5–15 МПа) коксообразование и постепенное падение активности катализаторов происходят довольно медленно, однако происходит дезактивирование катализаторов, и их необходимо подвергать окислительной регенерации.

Для процесса гидрокрекинга при давлениях около 5 МПа характерна следующая особенность — в присутствии специальных катализаторов может протекать диспропорционирование водорода, способствующее уменьшению его расхода. Утяжеление сырья (т. е. повышение содержания в нем аренов и металлосодержащих соединений и т. д.) требует повышения давления водорода до 20–30 МПа. При этом концентрация водорода в ВСГ должна быть не менее 90 % (об.)

Кроме того, жесткие требования предъявляют и к чистоте подпиточного ("свежего") водорода, особенно в процессах, осуществляемых при высоком давлении. Снижение концентрации водорода в подпиточном газе вынуждает обогащать циркулирующий газ путем его отдува из системы; при этом падает эффективность использования водорода, происходит снижение производительности установки и перегрузка циркуляционного компрессора. В связи с этим практически все действующие установки гидрокрекинга оснащают блоками концентрирования водорода, большинство из которых — установки короткоцикловой адсорбции, позволяющие получать газ с содержанием водорода ≥ 99,5 % (об.).

С повышением давления водорода существенно возрастают капитальные вложения и эксплуатационные затраты на установке гидрокрекинга. Снижение давления ниже допустимого для данного вида сырья сокращает цикл работы катализатора и выход целевых продуктов, что приводит к ухудшению экономических показателей работы установки в целом.

В отдельных случаях возможен и вариант гидрокрекинга вакуумных дистиллятов при давлении 5–8 МПа (легкий гидрокрекинг). Однако в этом процессе выход светлых продуктов невелик, суммарный выход бензиновых и дизельных фракций не превышает 10–15 % (мас.).

Кратность циркуляции ВСГ. В процессе гидрокрекинга необходимо поддерживать избыток водорода в циркуляционном газе, так как свежий водород, вводимый совместно с сырьем, интенсивно расходуют химических реакциях процесса гидрокрекинга. Требуемое парциальное давление водорода в системе обеспечивают путем удаления из циркулиру-

ющего ВСГ углеводородных газов, сероводорода и аммиака и введения в его состав свежего водорода.

Выбираемая для процесса кратность циркуляции ВСГ зависит от химического расхода водорода в процессе гидрокрекинга и чистоты ВСГ. Кратность можно рассчитать, если известно количество расходуемого водорода в процессе гидрокрекинга (в реакциях гидрокрекинга, гидрообессеривания и гидродеазотирования сырья), а также содержание водорода в продуктах реакции, выходящих из реактора.

Расход водорода определяют исходя из компонентного состава сырья и продуктов реакции или по материальному балансу работы установки. На 0,5–3,0 моля продуктов, выходящих из реактора, необходим обычно 1 моль водорода, причем процесс гидрокрекинга проводят с учетом более высокого значения этого показателя (т. е. около 3 моль/моль). Выбор небольших значений кратности циркуляции ВСГ (ниже 500 м^3/м^3 сырья) возможен только в случае процесса легкого гидрокрекинга при малых степенях превращения сырья.

Значения кратности циркуляции ВСГ выше 1500 м^3/м^3 характерны для процесса глубокого гидрокрекинга тяжелого сырья, например нефтяных остатков, при котором химический расход водорода весьма значителен. В процессе гидрокрекинга дистиллятов кратность циркуляции ВСГ составляет 800–1200 м^3/м^3 и обычно в 2–4 раза выше химического расхода водорода. Значение кратности циркуляции тем выше, чем тяжелее сырье, выше степень его превращения, а также чем легче получаемые продукты.

Увеличение кратности циркуляции ВСГ приводит к росту эксплуатационных затрат в процессе гидрокрекинга из-за необходимости сжатия и нагрева его большого потока. Поскольку значительное влияние на кратность циркуляции оказывает концентрация водорода в газе, необходимо глубоко очищать рециркулирующий ВСГ.

Расход водорода. Уровень расхода водорода в процессе гидрокрекинга оказывает решающее влияние на эксплуатационные затраты, а также на величину капитальных затрат при строительстве установки. Так, стоимость установки гидрокрекинга мощностью около 1 млн м^3/год, потребляющей водород в количестве 530 м^3/м^3 сырья, в несколько раз выше стоимости аналогичной установки той же мощности, потребляющей 170 м^3/м^3 водорода. Удельный вес стоимости водорода в эксплуатационных затратах по установке составляет в среднем 40–75 %. Проблема снижения расхода водорода имеет решающее значение при оценке эффективности применения процесса гидрокрекинга на нефтеперерабатывающем заводе.

Количество расходуемого водорода в процессе гидрокрекинга нефтяных дистиллятов связано с характером химических реакций, идущих в присутствии водорода. В процессе гидрокрекинга эти реакции можно разделить на три группы:

— собственно реакции гидрокрекинга;

— реакции гидрирования ароматических соединений;

— реакции гидрообессеривания и гидродеазотирования сырья.

Расход водорода тем выше, чем выше степень превращения сырья, а точнее, чем выше отношение молекулярной массы сырья к молекулярной массе продуктов реакции.

В случае использования сырья с высоким содержанием *n*-алканов на каждый моль сырья необходимо 2–6 моль водорода (в зависимости от характера сырья и глубины превращения).

Особенно высокое потребление водорода происходит в реакциях гидрирования аренов. На 1 моль би- и трициклоаренов для их полного гидрирования (без гидрокрекинга) "уходит" 5 и 7 моль водорода соответственно, поэтому стоимость эксплуатационных затрат при переработке высокоароматизированного сырья очень высока.

При гидрокрекинге ароматизированного сырья большое значение имеет глубина реакции гидрирования аренов. Наиболее желательна реакция частичного гидрирования таких соединений, из которых при реакции гидрокрекинга затем получают моноциклические арены.

Расход водорода в процессе гидрокрекинга также возрастает с ростом содержания соединений серы и азота в сырье. Поскольку в ходе процесса удаляют свыше 90 % соединений серы, расход водорода на эту реакцию значителен и составляет существенную долю (около 10 %) в общем расходе водорода при гидрокрекинге.

Содержание соединений азота в сырье в несколько раз меньше и не оказывает значительного влияния на расход водорода в процессе гидрокрекинга. Обычно количество водорода, расходуемого на гидрирование соединений азота, составляет 1,7–5,0 м^3/м^3 сырья (около 1 % от общего расхода водорода в этом процессе).

Расход водорода возрастает с повышением плотности сырья и глубины его превращения. Увеличение плотности сырья примерно на 0,1 г/см^3 при одинаковой степени его превращения приводит к более чем двукратному росту расхода водорода.

Низкий расход водорода характерен для процесса гидрокрекинга, проводимого в мягких условиях, в которых в качестве целевых продуктов получают средние и тяжелые дистилляты.

Тепловой эффект. Тепловой эффект процесса гидрокрекинга зависит от соотношения протекающих реакций гидрирования и расщепления. Как правило, отрицательный тепловой эффект реакций расщепления компенсируют положительным тепловым эффектом реакций гидрирования. Естественно, экзотермический тепловой эффект суммарного процесса тем больше, чем выше глубина гидрокрекинга.

При аппаратурном оформлении процесса обычно предусматривают возможность отвода избыточной теплоты из зоны реакции, чтобы не допустить перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным катализатором последний насыпают несколькими слоями так, чтобы между ними можно было проводить охлаждение потока (обычно частью холодного ВСГ).

3.2.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ГИДРОКРЕКИНГА

Процессы гидрокрекинга разделяют на процессы легкого и глубокого гидрокрекинга. Рассмотрим подробнее промышленные технологии процесса легкого гидрокрекинга.

5.2.2.1. ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА ЛЕГКОГО ГИДРОКРЕКИНГА

Технологии процесса легкого гидрокрекинга условно разделяют на технологию гидродепарафинизации дистиллятов и технологию легкого гидрокрекинга вакуумного газойля. Технологии гидродепарафинизации дистиллятов будут рассмотрены далее. Технологии легкого гидрокрекинга сегодня всё чаще используют в составе производственно-технологических комплексов на стадиях подготовки сырья (раздел 2.4.1) и производства товарной продукции (раздел 2.4.2).

5.2.2.1.1. ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Целевое назначение процесса гидродепарафинизации — проведение реакций гидрокрекинга (разрыв цепи) *н*-алканов в дистиллятах с целью получения продукта с улучшенными низкотемпературными свойствами, т. е. компонентов зимнего или арктического дизельного топлива. Различают технологии гидродепарафинизации дизельных фракций и масляного сырья.

Основные реакции процесса гидродепарафинизации дизельных фракций — легкий гидрокрекинг и изомеризация *н*-алканов. Используют катализаторы компаний "*Süd-Chemie*" (Германия), "*Shell*", других иностранных фирм, российские катализаторы СКГ-1 или ГКД-3-5н. Как правило, все они представляют собой гранулы, состоящие из высококремнеземного цеолита группы пентасилов, оксида алюминия и гидрирующих компонентов.

Свойства российского катализатора гидродепарафинизации СКГ-1 представлены ниже:

Массовая доля компонентов (в пересчете на прокаленный при 550 °С), %:	
триоксид молибдена, в пределах	5,0–8,0
оксид алюминия, не более	45
оксид натрия, не более	0,1
Насыпная плотность, кг/м^3, не более	800
Диаметр гранул, мм, в пределах	3–4
Средний коэффициент прочности, кг/мм, не менее	1,0

На рис. 5.10 приведена принципиальная схема установки гидродепарафинизации дизельных фракций. Сырье подают насосом *1* на смешение с ВСГ и далее нагревают в теплообменниках *2–4* и печи *5*. После печи при температуре 330–360 °С и объемной скорости подачи сырья примерно 2,5 ч$^{-1}$ сырье поступает в реактор *6*, где при давлении 3,5 МПа ведут процесс гидродепарафинизации.

Процесс завершают в реакторе *7*, где проходит процесс гидроочистки на обычном катализаторе при температуре 280–320 °С и давлении 3,5 МПа. После реактора *7* продукты реакции охлаждают в теплообменниках *8*, *2–4*, аппарате воздушного охлаждения *9*, холодильнике *10*. Затем они поступают в сепаратор высокого давления *11*, где легкий углеводородный и водородсодержащий газ отделяют, а оставшийся продукт проходит теплообменник *12*, далее его направляют в колонну *13*, где продуктовую смесь разделяют на газ, бензин и стабильное дизельное топливо.

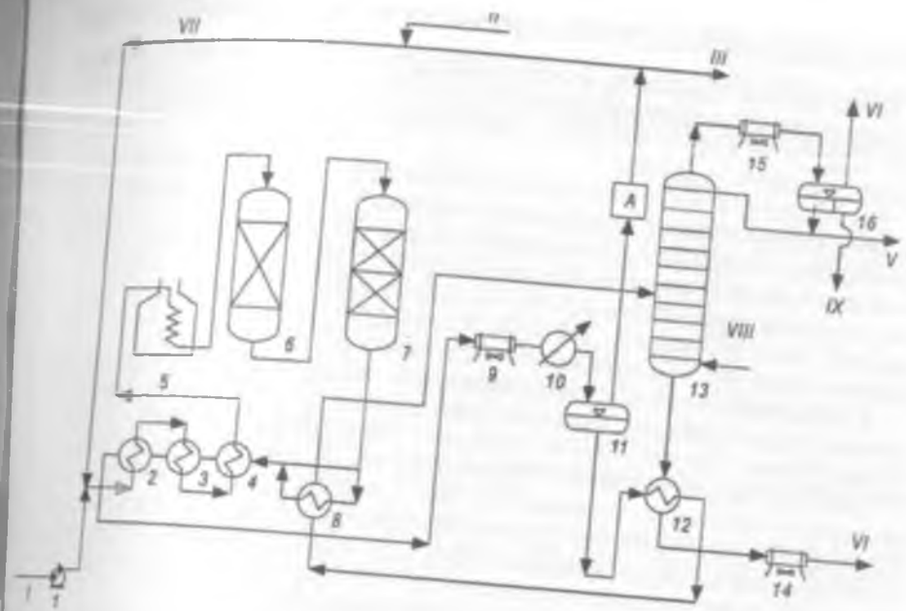


Рис. 5.10. Технологическая схема гидродепарафинизации дизельных фракций:

1 — насос; *2–4*, *8*, *12* — теплообменники; *5* — печь; *6* — реактор гидродепарафинизации; *7* — реактор гидроочистки; *9*, *14*, *15* — аппараты воздушного охлаждения; *10* — холодильник; *11*, *16* — сепараторы; *13* — стабилизационная колонна; *A* — блок очистки ВСГ; *I* — сырье (дизельная фракция 180–350 °С); *II* — свежий водородсодержащий газ (ВСГ); *III* — отдув газа; *IV* — газ на очистку; *V* — бензин; *VI* — стабильное дизельное топливо; *VII* — циркулирующий ВСГ; *VIII* — водяной пар; *IX* — конденсат

В качестве сырья процесса используют летнее дизельное топливо смеси западносибирских нефтей (фракция 180–350 °С) с содержанием серы 0,7–0,9 % (мас.), температурой застывания минус 17–20 °С. После гидродепарафинизации и гидроочистки температура застывания продукта снижается на 25–30 °С, а содержание сернистых компонентов — до 50 ppm.

Выход продуктов [% (мас.)] такого комбинированного процесса с получением дизельного топлива с температурой застывания минус 45 °С приведен ниже:

Газ	9,1
Бензин	11,2
Дизельное топливо	79,3
Потери	0,4
Всего	100,0

Таким образом, в технологии каталитической гидродепарафинизации дизельных фракций процесса легкого гидрокрекинга сочетаются реакции гидрокрекинга с реакциями изомеризации, крекинга и гидрирования компонентов сырья.

5.2.2.1.2. ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Современные процессы легкого гидрокрекинга вакуумного газойля осуществляют по одноступенчатому варианту на стационарном катализаторе. Цель процесса — получение гидроочищенного сырья для процесса каталитического крекинга.

Технологическая схема процесса легкого гидрокрекинга близка к схеме гидроочистки вакуумного газойля. Основные отличия этих технологий: наличие системы рециркуляции непревращенного остатка, многосекционный реактор (как правило, два реактора), оборудованный устройствами ввода холодного ВСГ между секциями для снятия теплоты реакций гидрокрекинга, наличие блока фракционирования и более высокое давление ВСГ при легком гидрокрекинге (до 11 МПа).

К числу ведущих мировых компаний, владеющих технологиями легкого гидрокрекинга и соответствующими катализаторами, относят "*Haldor Topsoe*", "*Axens*", "*British Petroleum*", "*ExxonMobil*", "*Chevron*", *UOP*.

Один из вариантов легкого гидрокрекинга — использование каталитической композиции, состоящей из двух катализаторов в одном реакторе. Один из них — катализатор деметаллизации, а другой — катализатор гидрокрекинга (молибденоникелевый на основе алюмосиликатов). В качестве сырья используют фракцию 330–550 °С, выход дизельной фракции примерно 19 % (мас.). Над каждым слоем катализатора размещают контактно-распределительное устройство для смешения реагирующего потока с холодным ВСГ, его охлаждения и последующего распределения. Можно использовать два реактора — первый для деметаллизации, второй – для гидрокрекинга. Обычно процесс проводят при объемной скорости подачи сырья 0,6–1,0 $ч^{-1}$ и температуре 380–440 °С. В технологии легкого гидрокрекинга в основном сохранена технология гидроочистки вакуумного газойля, при этом повышается давление до 10–12 МПа и температура до 400–450 °С.

Материальный баланс [% (мас.)] технологии легкого гидрокрекинга представлен ниже:

Взято	
Сырье	100,0
Водород 100 %-ный	0,7
Итого	100,7
Получено	
Сероводород + аммиак	1,5
Углеводородные газы	1,3
Бензиновый оттон	1,4
Дизельная фракция	9,3
Вакуумный газойль	87,2
Итого	100,7

В процессе легкого гидрокрекинга получают компонент дизельного топлива (зимнего) с содержанием сернистых соединений до 10 %. Содержание серы в гидроочищенном вакуумном газойле снижается с 1,6 % (мас.) в сырье до 0,02–0,03 % (мас.). Это достигается как за счет применения современного катализатора, так и внедрения новых технологий

5.2.2.2. ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

На практике используют два варианта технологий гидрокрекинга: одноступенчатый и двухступенчатый (рис. 5.11).

Технологию одноступенчатого гидрокрекинга отличает от двухступенчатого то, что на первой ступени идет по существу гидроочистка сырья, а на второй ступени — непосредственно гидрокрекинг.

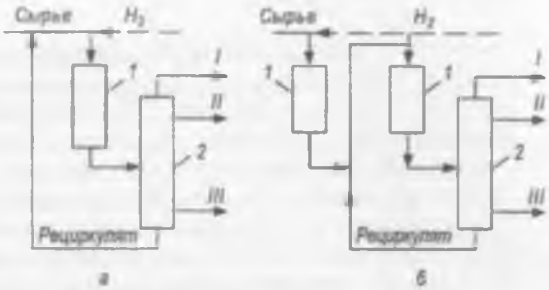


Рис. 5.11. Принципиальные схемы технологий процесса гидрокрекинга:

а — одноступенчатая технология; *б* — двухступенчатая технология; *1* — реактор; *2* — колонна фракционирования; *I* — газ; *II* — бензин; *III* — дизельная фракция

Технологии гидрокрекинга различны и по условиям взаимодействия катализатора, и сырья. Существует технология гидрокрекинга, при которой катализатор расположен неподвижно в реакторе, а сырье проходит через слои катализатора. Также разработана технология гидрокрекинга с трехфазным "кипящим" слоем сырья и катализатора. В этом случае твердая фаза представлена мелкосферическим катализатором, жидкая фаза — смесью еще непрореагировавшего сырья с уже образовавшимися низколетучими продуктами, а газовая фаза — смесью водорода, сероводорода, аммиака и паров углеводородов. Такая технология гидрокрекинга была разработана компанией "*Texaco*" и названа **T-Star** (расшифровка аббревиатуры — Texaco Strategic Total Activity Retention). И, наконец, существует технология гидрокрекинга, в которой сырье и суспензированный или наноката-лизатор смешивают перед реактором, ведут процесс в реакторе и далее газопродуктовую смесь разделяют в ректификационной колонне, а катализатор вместе с остатком или возвращают в реактор, или сжигают. Это технология так называемого **глубокого гидрокрекинга с движущимся слоем катализатора.**

5.2.2.2.1. ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Одноступенчатый процесс. В этом процессе поток сырья смешивают с ВСГ, подогревают в теплообменнике *2*, а затем в печи *3* — до температуры реакции (рис. 5.12). Далее газосырьевая смесь поступает в реактор *4*, где происходит гидрокрекинг. В сепараторе *5* высокого давления разделяют жидкую и газовую фазы. Жидкие продукты из сепаратора *5* после дросселирования давления поступают в сепаратор низкого давления *7*, в котором отбирают газы $\sum C_1–C_4$, сероводород и аммиак. Жидкие продукты в колонне *8* освобождают от остатков легких углеводородов $\sum C_3–C_5$, нагревают в печи *10* и в колонне *9* их разделяют

5.2.2.1.2. ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Современные процессы легкого гидрокрекинга вакуумного газойля осуществляют по одноступенчатому варианту на стационарном катализаторе. Цель процесса — получение гидроочищенного сырья для процесса каталитического крекинга.

Технологическая схема процесса легкого гидрокрекинга близка к схеме гидроочистки вакуумного газойля. Основные отличия этих технологий: наличие системы рециркуляции непревращенного остатка, многосекционный реактор (как правило, два реактора), оборудованный устройствами ввода холодного ВСГ между секциями для снятия теплоты реакций гидрокрекинга, наличие блока фракционирования и более высокое давление ВСГ при легком гидрокрекинге (до 11 МПа).

К числу ведущих мировых компаний, владеющих технологиями легкого гидрокрекинга и соответствующими катализаторами, относят "*Haldor Topsoe*", "*Axens*", "*British Petroleum*", "*ExxonMobil*", "*Chevron*", *UOP*.

Один из вариантов легкого гидрокрекинга — использование каталитической композиции, состоящей из двух катализаторов в одном реакторе. Один из них — катализатор деметаллизации, а другой — катализатор гидрокрекинга (молибденоникелевый на основе алюмосиликатов). В качестве сырья используют фракцию 330–550 °С, выход дизельной фракции примерно 19 % (мас.). Над каждым слоем катализатора размещают контактно-распределительное устройство для смешения реагирующего потока с холодным ВСГ, его охлаждения и последующего распределения. Можно использовать два реактора — первый для деметаллизации, второй – для гидрокрекинга. Обычно процесс проводят при объемной скорости подачи сырья 0,6–1,0 $ч^{-1}$ и температуре 380–440 °С. В технологии легкого гидрокрекинга в основном сохранена технология гидроочистки вакуумного газойля, при этом повышается давление до 10–12 МПа и температура до 400–450 °С.

Материальный баланс [% (мас.)] технологии легкого гидрокрекинга представлен ниже:

Взято	
Сырье	100,0
Водород 100 %-ный	0,7
Итого	100,7
Получено	
Сероводород + аммиак	1,5
Углеводородные газы	1,3
Бензиновый оттон	1,4
Дизельная фракция	9,5
Вакуумный газойль	87,2
Итого	100,7

В процессе легкого гидрокрекинга получают компонент дизельного топлива (зимнего) с содержанием сернистых соединений до 10 р[illegible] Содержание серы в гидроочищенном вакуумном газойле снижается с 1,6 % (мас.) в сырье до 0,02–0,03 % (мас.). Это достигается как за [illegible] применения современного катализатора, так и внедрения новых технолог[illegible]

5.2.2.2. ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

На практике используют два варианта технологий гидрокрекинга: одноступенчатый и двухступенчатый (рис. 5.11).

Технологию одноступенчатого гидрокрекинга отличает от двухступенчатого то, что на первой ступени идет по существу гидроочистка сырья, а на второй ступени — непосредственно гидрокрекинг.

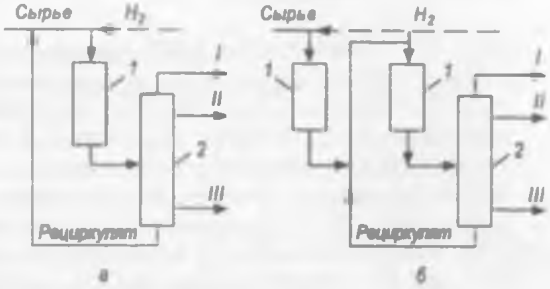


Рис. 5.11. Принципиальные схемы технологий процесса гидрокрекинга:

а — одноступенчатая технология; *б* — двухступенчатая технология; *1* — реактор; *2* — колонна фракционирования; *I* — газ; *II* — бензин; *III* — дизельная фракция

Технологии гидрокрекинга различны и по условиям взаимодействия катализатора, и сырья. Существует технология гидрокрекинга, при которой катализатор расположен неподвижно в реакторе, а сырье проходит через слои катализатора. Также разработана технология гидрокрекинга с трехфазным "кипящим" слоем сырья и катализатора. В этом случае твердая фаза представлена мелкосферическим катализатором, жидкая фаза — смесью еще непрореагировавшего сырья с уже образовавшимися низколетучими продуктами, а газовая фаза — смесью водорода, сероводорода, аммиака и паров углеводородов. Такая технология гидрокрекинга была разработана компанией "*Texaco*" и названа T-Star (расшифровка аббревиатуры — Texaco Strategic Total Activity Retention). И, наконец, существует технология гидрокрекинга, в которой сырье и суспензированный или нанокатализатор смешивают перед реактором, ведут процесс в реакторе и далее газопродуктовую смесь разделяют в ректификационной колонне, а катализатор вместе с остатком или возвращают в реактор, или сжигают. Это технология так называемого **глубокого гидрокрекинга с движущимся слоем катализатора.**

5.2.2.2.1. ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Одноступенчатый процесс. В этом процессе поток сырья смешивают с ВСГ, подогревают в теплообменнике *2*, а затем в печи *3* — до температуры реакции (рис. 5.12). Далее газосырьевая смесь поступает в реактор *4*, где происходит гидрокрекинг. В сепараторе *5* высокого давления разделяют жидкую и газовую фазы. Жидкие продукты из сепаратора *5* после дросселирования давления поступают в сепаратор низкого давления *7*, в котором отбирают газы $\sum C_1–C_4$, сероводород и аммиак. Жидкие продукты в колонне *8* освобождают от остатков легких углеводородов $\sum C_3–C_5$, нагревают в печи *10* и в колонне *9* их разделяют

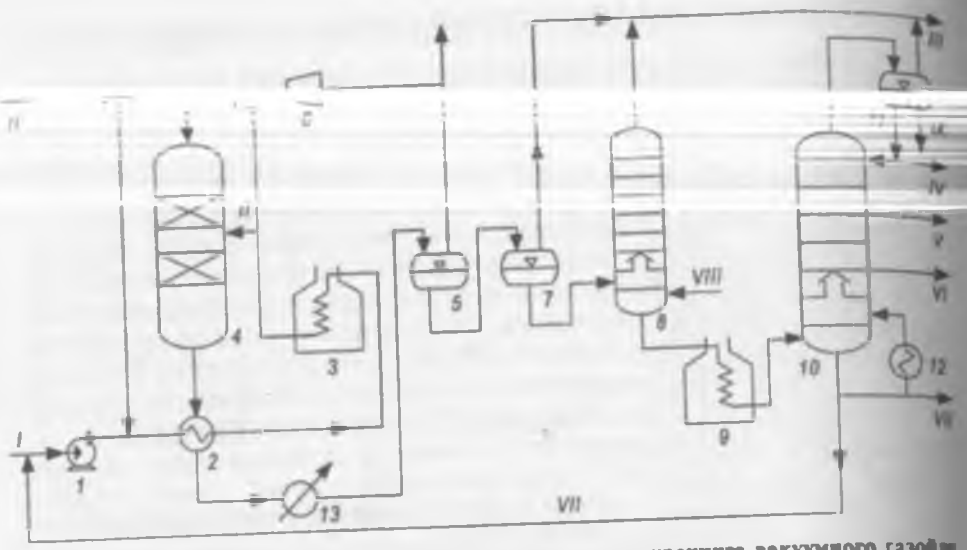


Рис. 5.12. Технологическая схема одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора:

1 — сырьевой насос; *2* — теплообменник; *3, 9* — печи; *4* — реактор; *5, 7* — сепараторы высокого и низкого давления соответственно; *6* — компрессор; *8* — колонна стабилизации; *10* — ректификационная колонна; *11* — сепаратор; *12* — пароподогреватель; *13* — холодильник; *I* — сырье; *II* — водород; *III* — газ; *IV* — бензин; *V* — реактивное топливо; *VI* — дизельное топливо; *VII* — остаток; *VIII* — водяной пар; *IX* — конденсат

на бензин, реактивное или дизельное топливо. С низа колонны отбирают тяжелый газойль, частично возвращаемый на циркуляцию.

Технология одноступенчатого крекинга может иметь либо один реактор, либо несколько (чаще два), расположенных параллельно или последовательно. Реактор гидрокрекинга (рис. 5.13) представляет собой цилиндрический аппарат со сферическими днищами, в которых расположены штуцера для ввода сырья (вверху) и выхода продуктов реакции (внизу). Высота типового реактора 15–20 м, внутренний диаметр 2–3 м, масса 500–700 т. Внутри реактора вварены 3–5 полок, на которых размещают катализатор. Между слоями предусмотрен ввод холодного водорода, который снижает температуру реагирующей смеси.

Другие элементы аппаратуры технологической схемы установки гидрокрекинга — типовые.

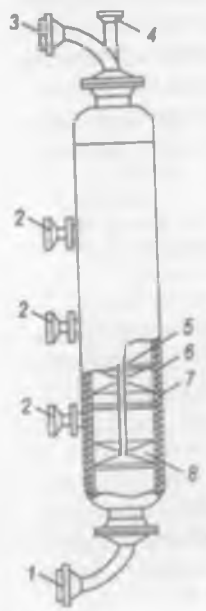


Рис. 5.13. Реактор гидрокрекинга:

штуцера: *1* — выхода продуктов реакции; *2* — входа холодного водорода между слоями катализатора; *3* — входа сырья в реактор; *4* — термопара; *5* — полка для слоя катализатора; *6* — корпус реактора; *7* — футеровка реактора; *8* — слой катализатора

Двухступенчатый процесс. На рис. 5.14 изображена принципиальная схема двухступенчатой технологии процесса глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля. В схеме этого процесса — два последовательно расположенных реактора первой ступени. Это делает возможной переработку тяжелых дистиллятов с большим содержанием соединений азота и серы при сохранении мощности установки на уровне пропускной способности реактора второй ступени.

Сырье смешивают с рециркулирующим ВСГ, подогревают в теплообменнике *2*, далее в печи *3* до температуры реакции 400–425 °С, и оно поступает последовательно в реакторы *1* и *9*, где при давлении 5–8 МПа проводят глубокую гидроочистку вакуумного газойля и гидрирование аренов в сырье. Различают две модификации установок двухступенчатого гидрокрекинга. В одной из них после первой ступени происходит охлаждение, сепарирование продуктов реакции и выделение из них сероводорода, аммиака и легких углеводородных газов, а гидроочищенный вакуумный газойль поступает на вторую ступень гидрокрекинга. На рис. 5.14 представлена эта модификация.

В другой модификации продукты первой ступени вместе с указанными газами поступают непосредственно на вторую ступень гидрокрекинга,

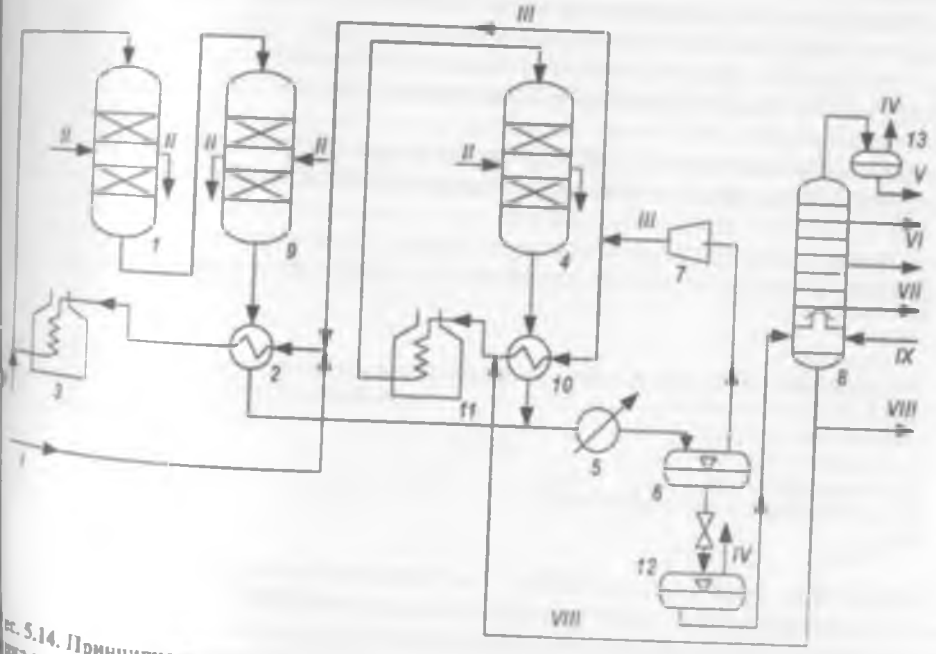


Рис. 5.14. Принципиальная схема установки двухступенчатого процесса глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора:

1, 9 — реакторы первой ступени; *2, 10* — теплообменники; *3, 11* — трубчатые печи; *4* — реактор второй ступени; *5* — холодильник; *6, 12* — сепараторы высокого и низкого давления; *7* — циркуляционный компрессор; *8* — ректификационная колонна; *13* — емкость; *I* — сырье; *II* — водород; *III* — рециркулирующий водородсодержащий газ; *IV* — газ; *V* — бензин; *VI* — реактивное топливо, *VII* — дизельное топливо; *VIII* — гидроочищенный тяжелый газойль; *IX* — водяной пар

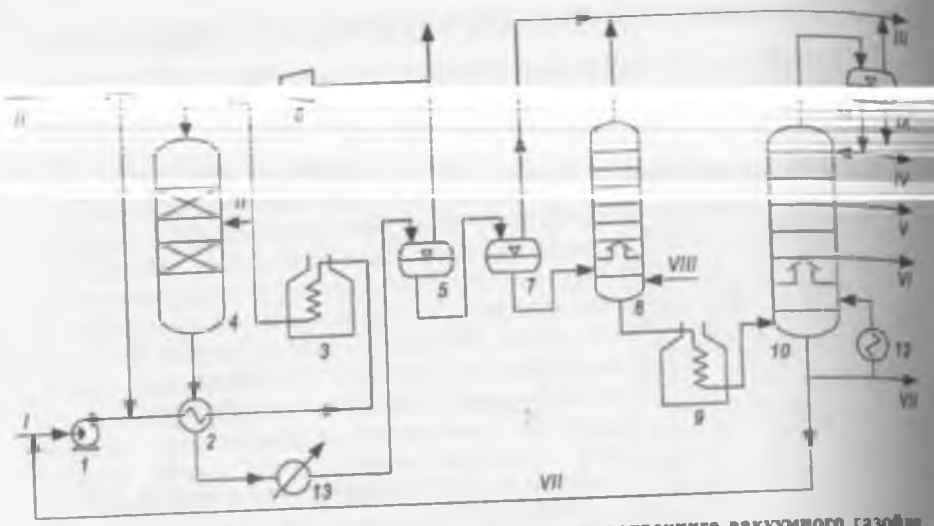


Рис. 5.12. Технологическая схема одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора:

1 — сырьевой насос; *2* — теплообменник; *3, 9* — печи; *4* — реактор; *5, 7* — сепараторы высокого и низкого давления соответственно; *6* — компрессор; *8* — колонна стабилизации; *10* — ректификационная колонна, *11* — сепаратор; *12* — пароподогреватель; *13* — холодильник; *I* — сырье; *II* — водород; *III* — газ; *IV* — бензин; *V* — реактивное топливо; *VI* — дизельное топливо; *VII* — остаток; *VIII* — водяной пар; *IX* — конденсат

на бензин, реактивное или дизельное топливо. С низа колонны отбирают тяжелый газойль, частично возвращаемый на циркуляцию.

Технология одноступенчатого крекинга может иметь либо один реактор, либо несколько (чаще два), расположенных параллельно или последовательно. Реактор гидрокрекинга (рис. 5.13) представляет собой цилиндрический аппарат со сферическими днищами, в которых расположены штуцера для ввода сырья (вверху) и выхода продуктов реакции (внизу). Высота типового реактора 15–20 м, внутренний диаметр 2–3 м, масса 500–700 т. Внутри реактора вварены 3–5 полок, на которых размещают катализатор. Между слоями предусмотрен ввод холодного водорода, который снижает температуру реагирующей смеси.

Другие элементы аппаратуры технологической схемы установки гидрокрекинга — типовые.

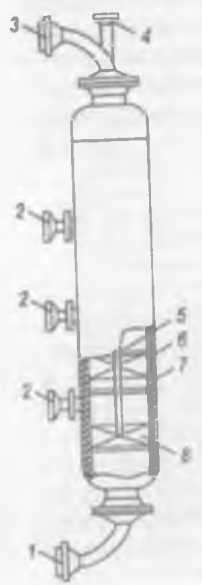


Рис. 5.13. Реактор гидрокрекинга:

штуцера: *1* — выхода продуктов реакции; *2* — входа холодного водорода между слоями катализатора; *3* — входа сырья в реактор; *4* — термопара; *5* — полка для слоя катализатора; *6* — корпус реактора; *7* — футеровка реактора; *8* — слой катализатора

Двухступенчатый процесс. На рис. 5.14 изображена принципиальная схема двухступенчатой технологии процесса глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля. В схеме этого процесса — два последовательно расположенных реактора первой ступени. Это позволяет экономичнее переработку тяжелых дистиллятов с большим содержанием соединений азота и серы при сохранении мощности установки на уровне пропускной способности реактора второй ступени.

Сырье смешивают с рециркулирующим ВСГ, подогревают в теплообменнике *2*, далее в печи *3* до температуры реакции 400–425 °С, и оно поступает последовательно в реакторы *1* и *9*, где при давлении 5–8 МПа проводят глубокую гидроочистку вакуумного газойля и гидрирование аренов в сырье. Различают две модификации установок двухступенчатого гидрокрекинга. В одной из них после первой ступени происходит охлаждение, сепарирование продуктов реакции и выделение из них сероводорода, аммиака и легких углеводородных газов, а гидроочищенный вакуумный газойль поступает на вторую ступень гидрокрекинга. На рис. 5.14 представлена эта модификация.

В другой модификации продукты первой ступени вместе с указанными газами поступают непосредственно на вторую ступень гидрокрекинга,

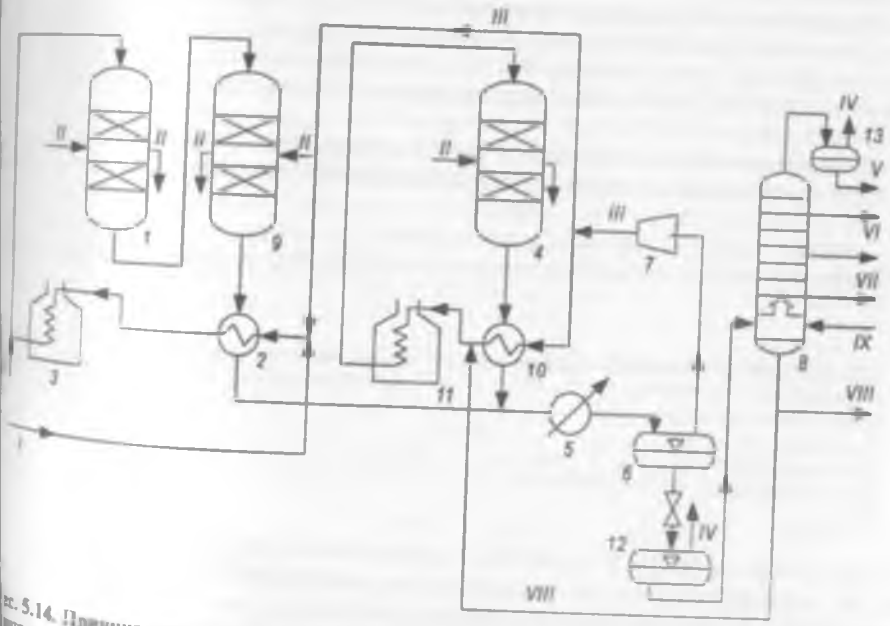


Рис. 5.14. Принципиальная схема установки двухступенчатого процесса глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора:

1, 9 — реакторы первой ступени; *2, 10* — теплообменники; *3, 11* — трубчатые печи; *4* — реактор второй ступени; *5* — холодильник; *6, 12* — сепараторы высокого и низкого давления, *7* — циркуляционный компрессор; *8* — ректификационная колонна; *13* — емкость; *I* — сырье; *II* — водород; *III* — рециркулирующий водородсодержащий газ; *IV* — газ; *V* — бензин; *VI* — реактивное топливо, *VII* — дизельное топливо; *VIII* — гидроочищенный тяжелый газойль; *IX* — водяной пар

поскольку сероводород и аммиак для некоторых катализаторов второй ступени не являются столь сильными ядами, как их соединения, присутствующие в исходном сырье. Изменяя технологические параметры процесса, можно обеспечить максимальные выходы целевых продуктов — бензина, реактивного и дизельного топлива.

В соответствии со схемой, изображенной на рис. 5.14, гидроочищенный вакуумный газойль после I ступени нагревают в печи *11* до температуры 400–425 °С и направляют в реактор *4*, где при давлении 12–15 МПа происходит собственно гидрокрекинг. Благодаря предварительному гидрированию, гидрокрекинг протекает при температурах на 20–30 °С ниже, что обеспечивает большую селективность и упрощает регулирование теплового баланса. Продукты реакции выходят с низа реактора, охлаждаясь в теплообменнике *10*, проходят через сепараторы высокого *6* и низкого *12* давления, и в ректификационной колонне *8* их разделяют на бензин, реактивное, дизельное топливо. С низа колонны *8* отбирают газойль, часть которого возвращают на рециркуляцию и часть выводят из системы.

В приведенной схеме гидрокрекинга применяют совместное разделение продуктов первой и второй ступеней процесса в общей системе сепарации, стабилизации и ректификации гидрогенизата.

Технологии двухступенчатого гидрокрекинга различных компаний не имеют существенных различий в схемах и конструкциях аппаратов. Наиболее распространены технологии компаний "*Chevron*", "*Axens*", *UOP*, "*ExxonMobil*" и "*Haldor Topsoe*". Процесс проводят при давлении до 20 МПа и температуре до 420 °С.

Материальный баланс [% (мас.)] глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора приведен ниже:

Взято	
Гудрон	100,0
Водород	3,0
Итого	103,0
Получено	
Углеводородный газ	4,5
Сероводород + аммиак	2,0
Бензиновая фракция	22,3
Реактивное топливо	15,0
Дизельная фракция	39,2
Гидроочищенный газойль (остаток)	20,0
Итого	103,0

Несколько установок глубокого гидрокрекинга вакуумных дистиллятов на неподвижном слое катализатора работают сегодня в России. Например, в г. Уфе — глубокий гидрокрекинг при давлении 15 МПа с получением низкосернистого дизельного топлива по технологии фирмы "*Axens*"; в г. Ярославле — по технологии *UOP* с получением низкосернистого дизельного топлива и гидроочищенного сырья каталитического крекинга; в Ангарске — по российской технологии с получением гидроочищенных трансформаторных масел; в Киришах и Нижнекамске — по технологии компании "*Shevron*".

Основные ***параметры*** технологии глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора представлены ниже:

Давление, МПа	13,0–20,0
Температура, °С	340–440
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	0,3–1,0
Кратность циркуляции ВСГ, $м^3/м^3$ сырья	1000–2000

Кроме вакуумного газойля в качестве сырья используют самые различные фракции и остатки нефти вплоть до деасфальтизатов и мазутов. Практически во всех технологиях предусмотрена возможность проведения окислительной регенерации непосредственно в реакторных аппаратах, которую обычно проводят при 3,0–6,0 МПа в токе циркулирующего инертного газа в присутствии воздуха в таком количестве, чтобы при выжиге коксовых соединений температура в слое катализатора не поднималась выше 520–550 °С. Для поддержания теплового режима в реакторах гидрокрекинга используют посекционный ввод в реактор холодного водородсодержащего газа. Обычно в каждом реакторе предусматривают 2–3 секции.

Гидрокрекинг с рециркуляцией позволяет вырабатывать до 80 % реактивного или 70 % (мас.) дизельного топлива с одновременным получением около 15 % (мас.) бензиновых фракций соответственно. Расход 100%-го водорода при этом составляет 2,7–3,2 % (мас.) по керосиновому варианту и 2,3–2,5 % (мас.) — по дизельному. С увеличением выхода бензина наблюдают рост газообразования, что представляет интерес при необходимости выработки насыщенных углеводородов C_3–C_4, составляющих 60–70 % (мас.) газа, получаемого в процессе (табл. 5.9). Реактивное и дизельное топливо гидрокрекинга — высококачественные товарные продукты, имеющие улучшенные экологические характеристики. Легкая бензиновая фракция (н.к. — 85 °С), состоящая преимущественно из изопарафиновых углеводородов,

Таблица 5.9. Показатели качества моторных топлив глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля на неподвижном слое катализатора

Показатель	Бензин		Топливо	
	легкий	тяжелый	реактивное *	дизельное **
Содержание:				
серы, $млн^{-1}$	1–10	2–10	2–30	5–50
азота, $млн^{-1}$	1–5	1–5	1–10	1–10
ароматических углеводородов, % (мас.):				
начало цикла	—	—	5–10	5–10
конец цикла	—	—	10–20	10–20
Октановое число:				
МОЧ	79–81	56–58	—	—
ИОЧ	82–84	60–62	—	—

* Высота некоптящего пламени 23–28 мм.
** Цетановое число 52–56.

является компонентом товарного бензина, а тяжелая — малосернистым сырьем каталитического риформинга. Гидроочищенный вакуумный газойль можно направлять на каталитический крекинг или производство масел.

5.2.2.2.2. ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ НА СТАЦИОНАРНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

На рис. 5.15 приведена принципиальная схема технологии гидрокрекинга остаточного сырья на стационарном слое катализатора.

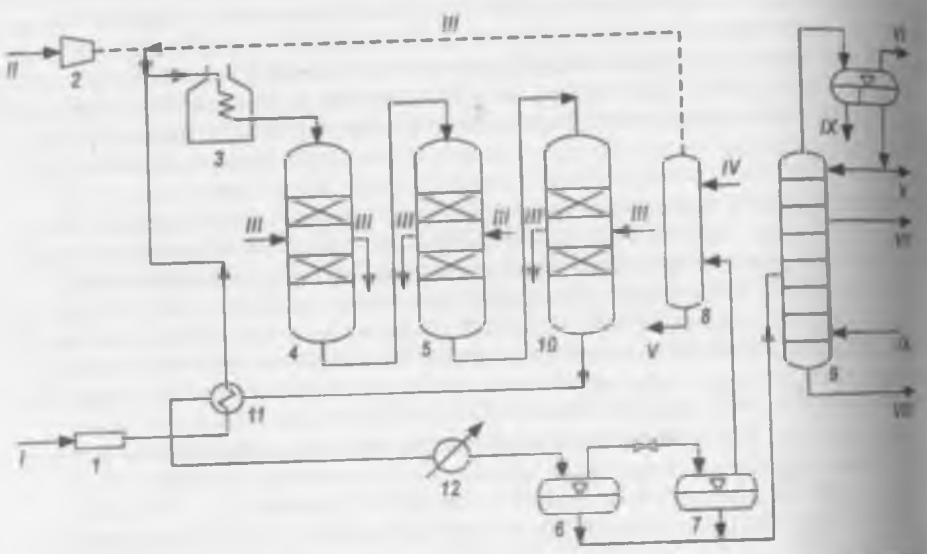


Рис. 5.15. Принципиальная схема технологии гидрокрекинга остаточного сырья на стационарном слое катализатора:

1 — фильтры; *2* — компрессор; *3* — печь; *4* — реактор деметаллизации; *5, 10* — реакторы гидрокрекинга; *6, 7* — сепараторы высокого и низкого давления; *8* — абсорбер; *9* — фракционирующая колонна; *11* — теплообменник; *12* — холодильник; *13* — емкость; *I* — сырье; *II* — водород; *III* — циркулирующий водород; *IV* — регенерированный раствор амина; *V* — насыщенный сероводородом раствор амина; *VI* — газ; *VII* — дистиллятные фракции; *VIII* — широкая остаточная фракция; *IX* — водяной пар; *X* — бензин; *XI* — конденсат

Отфильтрованное и нагретое в печи *3* сырье смешивают с ВСГ и направляют в последовательно расположенные реакторы *4, 5, 10* со стационарным слоем катализатора. Катализатор расположен слоями, между которыми подают для охлаждения циркулирующий ВСГ. После реакторов гидрогенизат, так же как и в случае с одноступенчатым гидрокрекингом вакуумных дистиллятов, через сепараторы *6, 7* попадает во фракционирующую колонну *9* для разделения на продукты реакции. В процессах со стационарным слоем катализатора можно перерабатывать остатки только при содержании соединений металлов

до 50 ppm, асфальтенов — до 1 % (мас.), азотистых компонентов — до 1500 ppm. В промышленности используют в основном технологии гидрокрекинга остаточного сырья при высоком давлении в стационарном слое катализатора компании UOP, "Chevron", BASF и некоторых других.

5.2.2.2.3. ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ В ТРЕХФАЗНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Активность катализатора возрастает, если его эксплуатируют в трехфазном, так называемом "кипящем" слое, который создают движущимися потоками газа, жидкости и катализатора (ТФКС). Такие схемы разработаны для вакуумного газойля и остаточного сырья, хотя для остаточного сырья они более эффективны.

Остаточное сырье с содержанием металлов более 200 ppm и асфальтенов — более 1 % (мас.) можно гидрооблагораживать только в процессе гидрокрекинга с высоким давлением в ТФКС катализатора. Обеспечение заданной активности катализатора достигают в ТФКС непрерывной заменой в ходе процесса части отработанного катализатора свежим. Контакт газосырьевой смеси с катализатором происходит при их прямоточном движении в реакторе снизу вверх. Катализатор используют

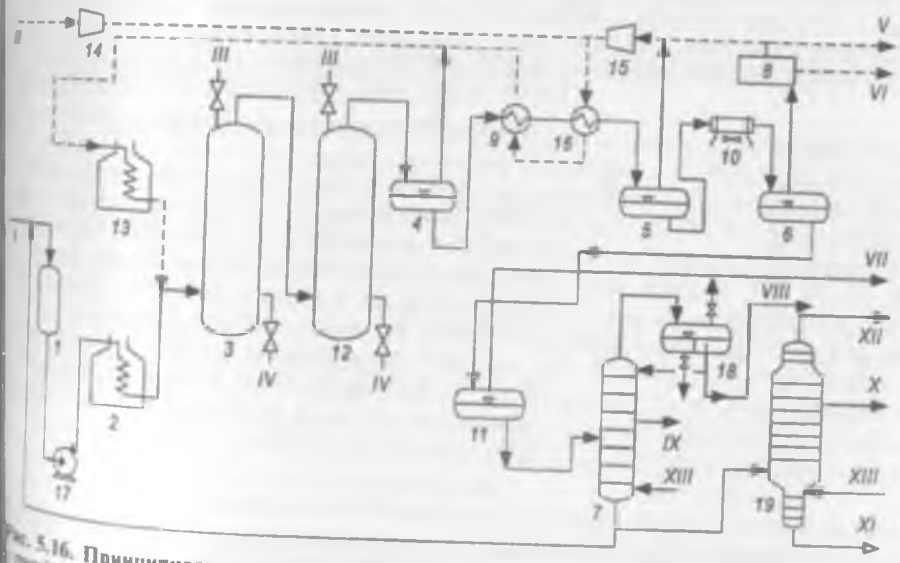


Рис. 5.16. Принципиальная технологическая схема гидропереработки остаточного сырья в трехфазном "кипящем" слое катализатора:

1, 18 — емкости; *2, 13* — печи; *3, 12* — реакторы; *4–6, 11* — сепараторы; *7* — фракционирующая колонна; *8* — узел очистки от сероводорода; *9, 16* — теплообменники; *10* — холодильник; *14, 15* — компрессоры; *17* — насос; *19* — вакуумная колонна; *I* — сырье; *II* — водород; *III* — свежий катализатор; *IV* — отработанный катализатор; *V* — водородсодержащий газ; *VI* — сероводород; *VII* — углеводородный газ; *VIII* — бензин; *IX* — дизельная фракция; *X* — тяжелый газойль; *XI* — остаток; *XII* — вакуумный отгон; *XIII* — водяной пар; *XIV* — конденсат

в экструдированной форме (диаметр 0,8–1,5 мм, длина 3–5 мм), расх катализатора 0,03–0,6 кг/м^3 сырья, кратность подачи ВСГ 800–1400 м^3/м^3. В настоящее время наиболее перспективны технологии процесса гидрокрекинга вакуумного газойля и остаточного сырья в ТФ компаний "*Axens*" (H–Oil) и Lummus (LC-Fining). Существует общего в их технологическом оформлении.

Принципиальная схема установки гидрокрекинга дистиллятно и остаточного сырья в трехфазном "кипящем" слое (ТФКС) показ выше на рис. 5.16. Свежее сырье смешивают с рециркулятом, подогре вают в печи *2* и направляют в низ реакторов с ТФКС *3*, *12*, предв тельно смешав с потоком подогретого ВСГ. С верхней части реактора выводят газопродуктовую смесь, пропускают ее через сепараторы *4* и *11*, которые последовательно снижают температуру и давлени Затем её направляют на разделение в атмосферную *7* и вакуумную колонны. Газы направляют в общезаводскую сеть. ВСГ проходит очи стку в блоке *8*, и его смешивают со свежим водородом. Из полученны жидких продуктов в атмосферной колонне выделяют бензин и дизе ную фракцию. Остаток из атмосферной колонны частично направ ют в качестве рециркулята в реактор, а остальную часть — в вакуум колонну, где отбирают тяжелый газойль.

Схема реактора гидрокрекинга в трехфазном кипящем слое катал затора представлена на рис. 5.17. Сырье *I* поступает вместе с водор дом *II* в низ реактора, кипящий слой *3* поддерживают насосами; газ продуктовая смесь *III* выходит с верха реактора. Новые порции ка лизатора вводят с верха реактора через воронку *2* в кипящий слой до уровня разрыхленного катализатора Снизу расположена распределительная р шетка *6*.

Процесс проводят при температуре 40 450 °С, давлении 10–21 МПа (парциал давление водорода 7,0–17,5 МПа). При э степень обессеривания сырья составляет 85 %, степень деметаллизации — 70–9 коксуемость снижена на 40–90 % (мас.).

Ниже представлены примерные ***материальные балансы*** [% (мас.)] процессов гидрокрекинга гудрона в ТФКС катализат по технологиям H-Oil и LC-Fining:

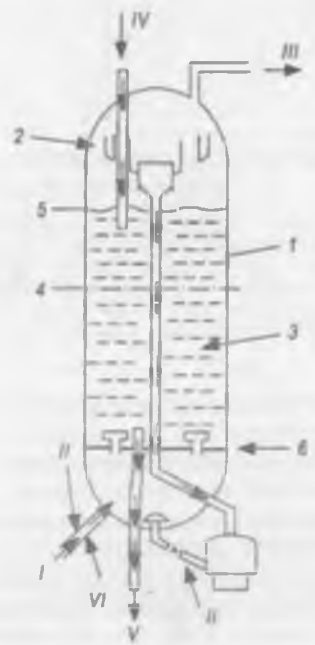


Рис. 5.17. Реактор гидрокрекинга нефтяного с в трехфазном "кипящем" слое:

1 — корпус реактора; *2* — приемная воронка ш щего потока; *3* — "кипящий" слой катализатора; *4* — осажденного катализатора; *5* — уровень разрых катализатора; *6* — распределительная решетка; *I* — *II* — водород, *III* — газопродуктовая смесь; *IV* — в катализатора; *V* — вывод отработанного катал *VI* — рециркулят

Взято	H-Oil	LC-Fining
Гудрон	100,0	100,0
ВСГ	2,7	2,7
Итого	102,7	102,7
Получено		
Углеводородный газ	7,8	8,7
В том числе сероводород	2,6	3,0
Бензиновая фракция (C_5–200 °C)	15,8	17,4
Дизельная фракция (200–350 °C)	26,5	27,2
Тяжелый газойль (350–530 °C)	35,0	41,4
Остаток > 530 °C	17,6	8,0
Итого	102,7	102,7

Некоторые ***физико-химические свойства сырья и продуктов*** технологий H-Oil и LC-Fining, приведенных в материальном балансе, даны ниже:

	Плотность, кг/м^3	Содержание серы, % (мас.)
Сырье	992–1030	3,5–4,9
Бензиновая фракция	720–727	0,04–0,1
Дизельная фракция	870–872	0,12–0,18
Тяжелый газойль	912–939	0,39–0,47
Остаток > 530 °C	1050–1060	1,0–1,5

Отметим, что в этих процессах можно получать из нефтяных остатков довольно высокий выход бензиновых и дизельных фракций. Продукты этих процессов требуют дополнительной гидроочистки.

5.2.2.2.4. ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ С ДВИЖУЩИМСЯ КАТАЛИЗАТОРОМ

В промышленности сегодня отсутствуют установки глубокого гидрокрекинга остаточного сырья с движущимся слоем катализатора. На уровне пилотных установок такие технологии разработаны в компаниях "*Axens*" (Франция), "*Foster Wheeller*" и *UOP* (США), "*Eni*" (Италия), *PDVSA* (Венесуэла), ИНХС РАН и ОАО "ВНИПИнефть" (Россия). Существует несколько их названий: "акваконверсия" ("*Foster Wheeller*", *UOP*), Uniflex (*UOP*), "гидрокрекинг в суспензированном слое катализатора" ("*Eni*"), "гидроконверсия" (ИНХС РАН и ОАО "ВНИПИнефть"). Общее для всех процессов — это температура реакции 350–450 °C, давление водорода в системе 7–15 МПа и движущийся в мелкодисперсном состоянии, вплоть до растворенного в сырье, катализатор, который смешивают с сырьем до реактора и выводят после ректификации гидрогенизата вместе с остатком или отправляют на рециркуляцию.

Технология Uniflex — глубокий гидрокрекинг гудрона с движущимся суспензированным *катализатором*. Технология разработана канадской компанией "*Canmet*", в начале 2000-х годов выкуплена компанией *UOP*, которая обновила её и назвала Uniflex. В настоящее время по этой технологии работает только пилотная установка. У компании "*Canmet*" работала промышленная установка производительностью 300 000 т/год в Канаде, но она была остановлена в середине 90-х годов XX столетия и демонтирована по причине низкой экономической эффективности при низких ценах на нефть. Принципиальная схема технологии Uniflex показана на рис. 5.18.

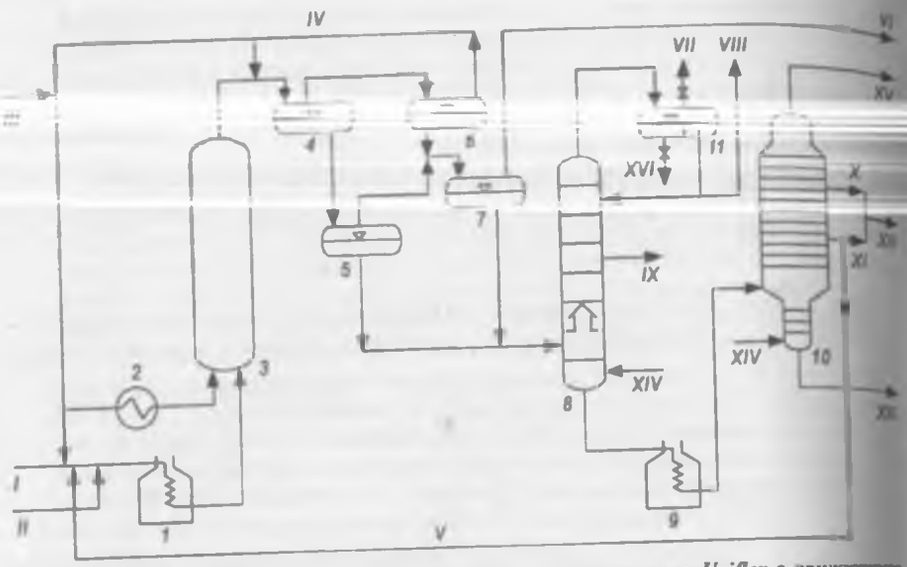


Рис. 5.18. Технологическая схема процесса гидрокрекинга гудрона *Uniflex* с движущимся суспензированным катализатором:

1, 9 — печи; *2* — пароподогреватель; *3* — реактор; *4, 5* — горячие сепараторы высокого и низкого давления; *6, 7* — холодные сепараторы высокого и низкого давления; *8* — ректификационная колонна; *10* — вакуумная колонна; *11* — емкость; *I* — сырье; *II* — катализатор; *III* — водород; *IV* — циркулирующий водородсодержащий газ; *V* — циркулирующий тяжелый вакуумный газойль; *VI* — ВСГ на очистку от H_2S; *VII* — углеводородный газ; *VIII* — бензиновая фракция; *IX* — дизельная фракция; *X* — легкий вакуумный газойль; *XI* — тяжелый вакуумный газойль; *XII* — вакуумный газойль; *XIII* — пек с катализатором; *XIV* — водяной пар; *XV* — продукт с верха вакуумной колонны; *XVI* — конденсат

Сырье смешивают с катализатором и водородом с образованием суспензии и после подогрева в печи *1* до температуры 435–470 °С направляют в реактор *3*, куда после предварительного подогрева в пароподогревателе *2* подают дополнительно водород. Давление в реакторе составляет 12–14 МПа. Суспензированное сырье и ВСГ подают в низ реактора, который представляет собой цилиндрический пустотелый аппарат с восходящим потоком. Продукты реакции, выходящие из реактора *3*, проходят горячие *4* и *5* и холодные *6* и *7* сепараторы для выделения непрореагировавшего ВСГ и поступают в колонну *8* для извлечения газа, бензина и дизельных фракций, а остаток с низа колонны *8* (фракция > 350 °С) поступает в вакуумную колонну *10*, предварительно подогреваясь в печи *9*. В колонне *10* происходит выделение вакуумных фракций и вакуумного остатка, называемого пеком, в котором сконцентрирован катализатор.

Пек можно использовать как котельное топливо, а также для выделения ценных металлов (никеля и ванадия), которые в значительных количествах содержит пек. Так как катализатор, представляющий собой соединения железа, не очень ценный продукт, то его не возвращают на циркуляцию. Тяжелый вакуумный газойль возвращают в реактор на циркуляцию для дальнейшей конверсии. Катализатор, пройдя реакционную зону с сырьем и продуктами реакции, выходит вместе с пеком.

Внизу реактора *3* установлено устройство по распределению сырья, которое способствует интенсивному обратному перемешиванию в реакторе без насосов и дополнительных внутренних устройств. Такое перемешивание создает условия, близкие к изотермическим, и реактор может работать при более низких температурах, необходимых для максимальной конверсии вакуумного остатка. Кроме того, в реакторе созданы условия для быстрого испарения большей части продуктов, которые, покидая реактор, увеличивают время пребывания в нем тяжелых компонентов сырья. При этом сведено до минимума протекание нежелательных реакций вторичного крекинга.

Материальный баланс [% (мас.)] процесса представлен ниже:

Поступило	
Гудрон	100,0
Водород	1,9
Итого	101,9
Получено	
Газ	10,0
Бензин (н.к.–200 °С)	14,0
Дизельная фракция (200–350 °С)	43,9
Вакуумный газойль (350–500 °С)	20,0
Пек	14,0
Итого	101,9

В процессе используют мелкодисперсный твердый катализатор, который имеет двойную функцию: он создает условия мягкого гидрирования для стабилизации крекированных продуктов и тормозит протекание реакций гидрирования ароматических колец. Катализатор устраняет зависимость конверсии от показателя коксуемости сырья, что выгодно отличает Uniflex от процесса замедленного коксования, где высокая коксуемость сырья пропорциональна высокому выходу кокса. Двойная функция катализатора обеспечивает его стабильную работу при очень высоких уровнях конверсии. Продукты процесса требуют дополнительной очистки от соединений серы и непредельных компонентов.

Технология гидроконверсии нефтяных остатков. Процесс гидроконверсии нефтяных остатков представляет собой разновидность процесса глубокого гидрокрекинга с движущимся катализатором. Его назначение – получение максимального количества жидких нефтепродуктов. Подобные технологии разработаны французской компанией "*Axens*" и итальянской компанией "*Eni*". Принципиальная схема процесса представлена на рис. 5.19. В состав катализатора процесса входят соединения молибдена, растворимые в воде. Такой катализатор готовят в блоке *1* и в наносостоянии дозированно насосами распыскивают в сырье. Сырье, смешанное с водородом и катализатором, нагревают в печи *2* до температуры 350–370 °С и направляют в реактор *3*, где при давлении 6,5–7,0 МПа происходит глубокий гидрокрекинг в присутствии катализатора. Продукты с верха реактора поступают в сепараторы *4*, *10* высокого и низкого давления, где ВСГ отделяют от газопродуктовой смеси и далее в блоке очистки *5* — от сероводорода. Газопродуктовую смесь разделяют в ректификационной и вакуумной колоннах на газ, бензин, дизельную фракцию, тяжелый газойль и остаток, в котором концентрируется катализатор.

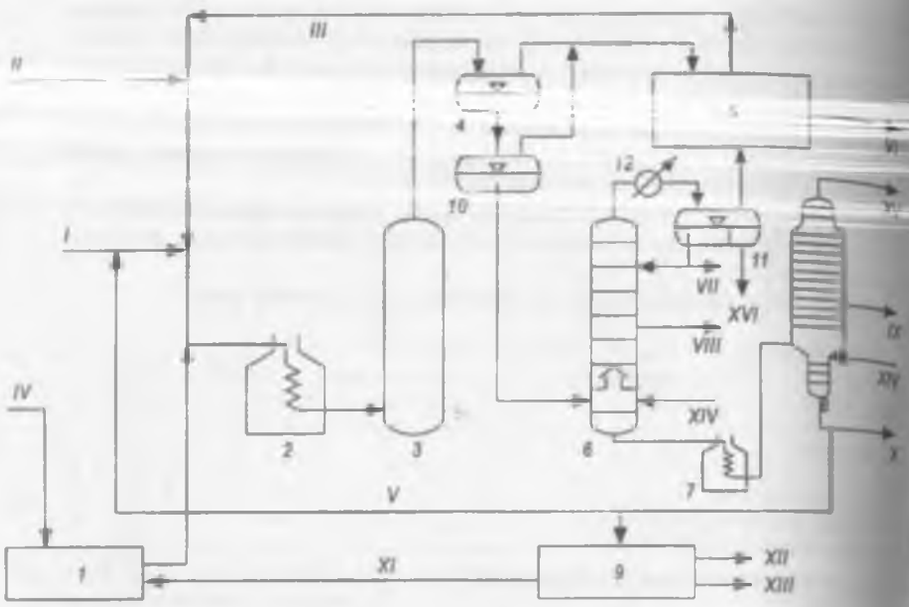


Рис. 5.19. Схема технологии гидроконверсии нефтяных остатков:

1 — блок подготовки катализатора; *2, 7* — печи; *3* — реактор; *4, 10* — сепараторы высокого и низкого давления; *5* — блок очистки газа; *6* — ректификационная колонна; *8* — вакуумная колонна; *9* — блок регенерации катализатора; *11* — емкость; *12* — холодильник; *I* — сырье; *II* — водород; *III* — водородсодержащий газ; *IV* — водный раствор свежего катализатора; *V* — рисайкл; *VI* — газ; *VII* — бензин; *VIII* — дизельная фракция; *IX* — тяжелый газойль; *X* — остаток; *XI* — регенерированный катализатор; *XII* — химическое удобрение; *XIII* — зола (никель и ванадий); *XIV* — водяной пар; *XV* — вакуумный отгон; *XVI* — конденсат

Остаток частично возвращают в сырье, а остальное количество отправляют на сжигание с получением золы, в которой высока концентрация никеля, ванадия и молибдена. Ниже приведены ***показатели качества гудрона*** — сырья процесса гидроконверсии:

Плотность, кг/м^3	1012
Содержание серы, % (мас.)	2,5
Содержание металлов V / Ni, ppm	216/56

Материальный баланс [% (мас.)] процесса гидроконверсии гудрона представлен ниже:

Взято	
Гудрон	100,0
Водород	1,9
Итого	101,9
Получено	
Газ	9,3
Бензиновая фракция (н.к.–180 °С)	11,6
Дизельная фракция (180–350 °С)	49,2
Тяжелый газойль (350–520 °С)	26,8
Остаток (≥ 520 °С)	5,0
Итого	101,9

Жидкие продукты процесса содержат большое количество непредельных и сернистых соединений и требуют последующей гидроочистки. Процесс позволяет практически полностью переработать гудрон в жидкие нефтепродукты (остаток составляет 5 % (мас.)).

Технология "Акваконверсия" разработана компаниями *"Foster Wheeler Energy Corp."* и *UOP*. Цель процесса — глубокая конверсия нефтяных остатков в присутствии водяного пара и жидких, растворимых в нефтяном сырье каталитических систем на основе неблагородных металлов, состоящих из двух компонентов. Один инициирует диссоциацию молекул воды с образованием свободных радикалов водорода и кислорода, а другой стимулирует реакции деструкции органических соединений и присоединения к ним водорода. В результате происходит замедление реакций конденсации ароматических структур и ускорение реакций образования более легких соединений, насыщенных водородом.

Принципиальная схема данной технологии приведена на рис. 5.20. В сырье подают катализатор, водяной пар и ВСГ. Эту смесь нагревают в печи *1* и подают в реактор *2*, где происходит реакция. После аппарата *2* газопродуктовая смесь поступает в колонну *3*, где её разделяют на газ, легкий газойль и остаток. Если существует вакуумный блок, то выделяют вакуумный газойль. Блоки *А* и *Б* предназначены для подготовки и выделения катализатора.

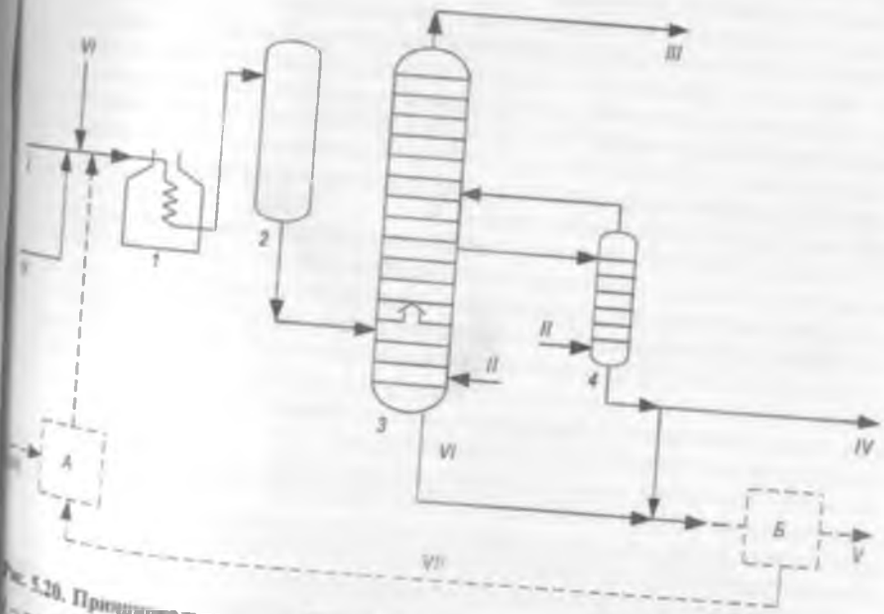


Рис. 5.20. Принципиальная схема технологии "Акваконверсия":

1 — печь; *2* — реактор; *3* — ректификационная колонна; *4* — отпарная колонна; *I* — сырье; *II* — водяной пар; *III* — газ + бензин; *IV* — легкий газойль; *V* — остаток; *VI* — водородсодержащий газ; *VII* — катализатор; *А* — блок подготовки катализатора; *Б* — блок выделения катализаторам

Сырьем процесса служат гудроны с началом кипения более 500 °С. Выход продуктов процесса представлен ниже, [% (мас.)]:

[illegible]	2,3
[illegible]	[illegible]
Фр. 165–350 °С	[illegible]
Фр. 350–500 °С	45,6
Остаток	[illegible]
Итого	[illegible]

Перспективы развития термогидрокаталитических процессов. На современном НПЗ роль термогидрокаталитических процессов велика, так как практически все способы очистки и улучшения экологических свойств нефтепродуктов связаны с проведением процессов гидроочистки и гидрокрекинга. Несмотря на высокую капиталоемкость этих процессов, очевидно, что альтернативы им на ближайшее будущее нет.

Развитие термогидрокаталитических процессов будет идти, вероятно, по пути создания более эффективных катализаторов, конструктивных изменений в реакторах и создания на этой основе производственно-технологических комплексов.

Так, например, в последние годы важным направлением совершенствования процесса (в частности, для увеличения выхода ценных жидких продуктов за счет снижения газообразования) стала модернизация внутренних устройств реакторов.

При осуществлении экзотермичных реакций гидрокрекинга и необходимости съема избыточной теплоты подачей холодного водорода важно обеспечить равномерное распределение парожидкостной реакционной смеси и эффективное охлаждение катализатора по всей площади и высоте слоя катализатора в каждой секции реакторов. Оптимизация температурных профилей работы катализатора позволяет без снижения производительности установок и степени конверсии по секциям увеличивать выход жидких продуктов на 3–5 %.

В целом технологии процесса гидрокрекинга в последние годы претерпели существенные изменения относительно предыдущих технологий термогидрокаталитических процессов. С учетом этих изменений и новыми возможностями получения более дешевого водорода можно однозначно определить, что гидрокрекинг будет играть в ближайшие 20 лет XXI века ведущую роль в решении важнейших проблем мировой нефтепереработки, в частности в производстве малосернистых, деароматизированных и низкозастывающих дизельных топлив.

В связи с ужесточением экологических требований к нефтепродуктам, прежде всего по содержанию сероорганических соединений, процессы гидроочистки и гидрокрекинга будут развивать в направлении создания производственно-технологических комплексов с использованием современных технологий деметаллизации, депарафинизации, гидроизомеризации, гидродеароматизации и удаления САВ на стадиях подготовки сырья и производства товарной продукции.

Глава 6

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕЗАВОДСКИХ ГАЗОВ

В процессах переработки нефтегазового сырья получают от 5 до 70 % (мас.) углеводородных газов (сухих и жирных, предельных и непредельных, нормального и изостроения). Нефтезаводские газы — смесь технологических (образующихся при проведении физико-химических процессов нефтепереработки) и попутных (полученных в процессе нефтедобычи) нефтяных газов. Каждый компонент этих газов находит свое рациональное использование либо как сырье для других технологических процессов, либо как компонент моторного, бытового или технологического топлива, либо как экстрагент или хладоагент и т. д. Для этого их подвергают физическим и физико-химическим процессам переработки (рис. 6.1.).

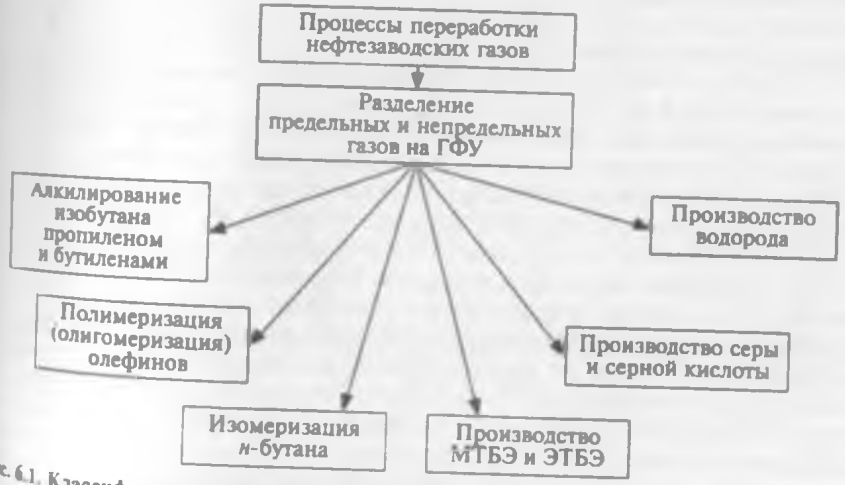


Рис. 6.1. Классификация процессов переработки нефтезаводских газов

6.1. Характеристика нефтезаводских газов

На нефтеперерабатывающем предприятии нефтезаводские газы получают на установках АВТ, при физических процессах стабилизации легких продуктов, при проведении физико-химических процессов термической, термокаталитической и термогидрокаталитической переработки нефтегазового сырья. Ниже приведены данные о примерных

количествах образующихся нефтезаводских газов на некоторых установках НПЗ [% (мас.) на сырье этих установок]:

Атмосферно-вакуумная перегонка	1,0–1,1
Каталитический риформинг	11,0–17,0
Гидроочистка дистиллятов и остатков	1,0–3,0
Лёгкий и глубокий гидрокрекинг дистиллятов и остатков	5,0–16,0
Термический крекинг гудрона под давлением	5,0–6,5
Замедленное и непрерывное коксование гудрона	5,0–19,0
Каталитический крекинг вакуумного газойля и мазута	14,0–18,0
Пиролиз дистиллятов	65,0–70,0
Висбрекинг гудрона	1,5–2,5

По своему химическому составу углеводородные газы бывают предельные и непредельные, нормального и изостроения, а по молекулярной массе — жирные и сухие. К сухим газам относят газы C_1 и C_2, к жирным газам — C_3 и C_4.

К числу предельных газов относят все соответствующие углеводороды парафинового ряда. К непредельным — моно- и диолефины нормального и изостроения. В табл. 6.1 приведены примерные составы углеводородных газов основных процессов нефтепереработки.

Таблица 6.1. Примерный состав углеводородных газов основных процессов переработки нефти

Компоненты	Состав газа, % (мас.), процессов							
	АВТ	каталитического риформинга	гидроочистки дизельного топлива	гидрокрекинга вакуумного дистиллята	термического крекинга гудрона под давлением	замедленного коксования гудрона	каталитического крекинга вакуумного газойля	пиролиза бензина
H_2+CO_2	—	8,5	—	—	0,2	0,4	2,5	16,0
CH_4	2,7	5,0	34,0	27,0	16,0	32,5	11,0	34,4
C_2H_4	—	—	—	—	2,5	4,5	6,0	29,3
C_2H_6	5,1	9,5	24,5	21,0	17,0	21,5	8,0	5,5
C_3H_6	—	—	—	—	9,0	4,0	22,0	10,2
C_3H_8	41,3	38,0	20,5	41,0	21,5	15,0	12,5	0,5
изо-C_4H_8	—	—	—	—	4,5	2,2	6,0	1,3
n-C_4H_8	—	—	—	—	9,8	4,4	14,0	1,2
изо-C_4H_{10}	37,9	19,0	21,0	11,0	5,0	7,0	14,0	—
n-C_4H_{10}	13,0	20,0			14,5	8,5	4,0	0,5
C_4H_6	—	—	—	—	—	—	—	1,5
Сумма непредельных углеводородных газов	—	—	—	—	25,8	15,1	48,0	43,8

Углеводородные газы риформинга и термогидрокаталитических процессов содержат только н-алканы и водород.

При проведении термических процессов и каталитического крекинга получают непредельные углеводородные газы.

Естественно, что состав нефтезаводского газа на предприятиях различен. Он зависит от соотношения мощностей отдельных процессов (степени их загруженности) и от качества перерабатываемой нефти.

Сухой газ состоит преимущественно из 3,0–3,5 % (мас.) водорода, 26–27 % (мас.) метана, до 30 % (мас.) этана и 27–28 % (мас.) этилена. Примеси — углеводороды: до 8 % (мас.) пропан-пропиленовые и до 5 % (мас.) бутан-бутиленовые. Жирная часть нефтезаводских газов включает углеводороды фракций $\sum C_3^+$.

С целью оптимизации дальнейшего использования тех или иных компонентов технологических газов на предприятиях проводят раздельную переработку предельных и непредельных газов.

6.2. Осушка и очистка нефтезаводских газов

На НПЗ существуют блоки первичной обработки нефтезаводских газов, на которых проводят их осушку и очистку.

Осушку применяют в тех случаях, когда газ направляют для каталитической переработки с использованием чувствительного к воде катализатора или когда фракционирование и дальнейшую переработку газа проводят при низких температурах. Если неосушенный газ охлаждать до температур ниже 0 °С, то это может привести к забиванию льдом аппаратуры и трубопроводов.

Следует также принимать во внимание способность углеводородов и некоторых других газов образовывать с водой кристаллогидраты, которые представляют собой нестойкие комплексные соединения молекул газа и воды. Известны кристаллогидраты этана $C_2H_6 \cdot 7H_2O$, пропана $C_3H_8 \cdot 18H_2O$ и др. Сероводород с водой также образует гидрат $H_2S \cdot H_2O$. Кристаллогидраты можно обнаружить в трубопроводах и аппаратах при температурах ниже 15 °С, они имеют вид серой, похожей на лед массы.

Гидраты существуют только в том случае, если парциальное давление паров воды в газовой фазе выше давления паров гидрата. Показателем влагосодержания газов на практике служит так называемая точка росы. При охлаждении газа ниже температуры точки росы происходит конденсация водяного пара, содержащегося в газах, и он выпадает в виде "росы".

При осушке газа применяют твердые и жидкие поглотители воды, которые должны отвечать следующим требованиям: высокая влагоемкость, т. е. способность поглощать возможно больше влаги на единицу массы или объема поглотителя; хорошая регенерируемость; большой срок службы; невысокая стоимость и простота получения. Наилучшим сочетанием этих качеств из числа твердых поглотителей обладают активированный оксид алюминия, силикагель, синтетические цеолиты (молекулярные сита), а из жидких — ди- и триэтиленгликоли.

Жидкостную осушку на НПЗ проводят, как правило, диэтиленгликолем (ДЭГ). Точка росы при осушке ДЭГ может быть снижена до минус 20 °С.

С помощью твердых осушителей глубину осушки заметно повышают. Например, активный оксид алюминия осушает газ до точки росы минус 70 °С. Цеолиты понижают содержание влаги в газе до 0,001 % (мас.) и точку росы — до температуры ниже минус 75 °С.

Очистка — удаление вредных химических примесей из нефтезаводских газов или превращение их в безвредные химические соединения. К числу

наиболее вредных примесей относят сероводород, меркаптаны и нафтеновые кислоты, представляющие собой кислотные соединения. Они вызывают коррозию оборудования и дезактивацию катализаторов последующих процессов переработки углеводородных фракций.

Самым удобным очистным реагентом считают раствор щелочи — гидроксида натрия (NaOH). Это неорганическое вещество не растворяется в углеводородах, его легко перекачивать по трубопроводам и относительно недорого. Раствор щелочи переводит вредные примеси в нейтральные соли.

Сероводород и низшие меркаптаны не всегда можно удалить с помощью щелочной очистки, так как при переработке тяжелых сернистых нефтей они находятся в газах.

В настоящее время применяют очистку углеводородных газов от H_2S в основном водными растворами этаноламинов.

В процессе очистки моноэтаноламином (МЭА) или диэтаноламином (ДЭА) происходят следующие обратимые реакции:

$$\underset{\text{Моноэтаноламин}}{NH_2CH_2CH_2OH} + H_2S \rightleftarrows CH_2CH_2OHNH_2HS$$

$$\underset{\text{Диэтаноламин}}{NH(CH_2CH_2OH)_2} + H_2S \rightleftarrows (CH_2CH_2OH)_2NH_2HS$$

Принципиальная схема технологии очистки нефтезаводского газа от сернистых соединений (сероводорода и низших меркаптанов) моноэтаноламином представлена на рис. 6.2.

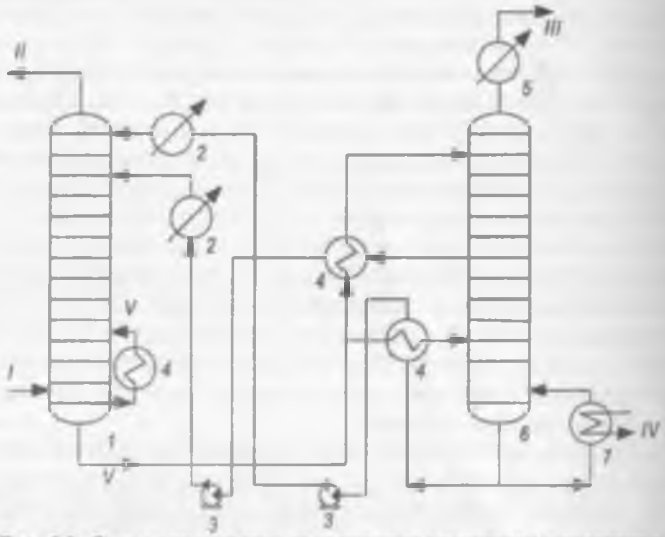


Рис. 6.2. Схема очистки газа от сернистых соединений моноэтаноламином:

1 — абсорбер; *2*, *5* — холодильники; *3* — насосы; *4* — теплообменники; *6* — десорбер; *7* — кипятильник; *I* — исходный газ; *II* — очищенный газ; *III* — сероводород; *IV* — пар; *V* — насыщенный амин; *VI* — регенерированный амин

Газ поступает в абсорбер *1*, где при температуре 35–40 °С происходит абсорбция сероводорода 15–30 %-ным водным раствором моноэтаноламина. С верха абсорбера *1* уходит очищенный газ, а с низу — моноэтаноламин, обогащенный сероводородом, который нагревают в теплообменнике *4* до 100 °С и выводят на верх десорбера *6*, где проводят регенерацию (десорбцию) растворителя. Далее моноэтаноламин возвращают в абсорбер *1*, а сероводород, охлаждённый в теплообменнике *5*, выводят на производство серы или серной кислоты.

К достоинствам технологии с применением МЭА относят высокую активность абсорбента, его низкую стоимость, устойчивость и легкость регенерации. Однако для процессов, применяющих МЭА, характерен повышенный расход тепловой энергии на регенерацию, неустойчивость к воздействию CS_2, COS и O_2, с которыми МЭА вступает в необратимые реакции, повышенная коррозионная активность.

Преимущества ДЭА — более низкое, чем у МЭА, давление насыщенных паров и, следовательно, более низкие потери от испарения; устойчивость к COS, CS_2, O_2. Однако ДЭА характеризуют меньшая химическая активность, более низкая поглотительная способность. ДЭА менее эффективен при удалении меркаптанов.

Блоки этаноламиновой очистки включены в состав установок каталитического риформинга, крекинга, гидроочистки дистиллятов, гидрокрекинга, газофракционирования и т. д. Очистку проводят при 35–40 °С и под давлением основного технологического процесса. Регенерацию раствора этаноламина проводят при температуре не выше 125–130 °С, так как при более высоких температурах растворы этаноламина подвержены быстрому разложению.

Процессы абсорбции и регенерации аминов сопровождаются рядом побочных реакций, приводящих к появлению посторонних примесей. К числу основных загрязнителей относят термостабильные соли (ТСС), образованные кислотными анионами и не разлагающиеся при термической регенерации аминов. Это формиаты, ацетаты, карбонаты, сульфаты, хлориды, оксалаты и другие. Особую проблему создают аминокислоты, обладающие коррозионной активностью. Основными источниками образования кислотных анионов ТСС являются кислые компоненты из очищаемого газа (кроме H_2S и CO_2) и продукты взаимодействия H_2S и CO_2 с абсорбентом. Увеличение концентрации ТСС в аминовом растворе приводит к связыванию активного амина, что снижает концентрацию МЭА или ДЭА, увеличивает энергозатраты на циркуляцию, более интенсивно идет коррозия оборудования, образование отложений в трубах. Наиболее доступным является способ очистки от ТСС ионным обменом на ионитах. Этот способ реализован канадской компанией "*ECO-TEC Inc.*" на установке АмиПюр-Plus, которая может быть поставлена после холодильника *2* (рис. 6.2). В этом случае она отбирает из потока порции регенерированного амина, путем ионного обмена разрушает ТСС, меняя их на подвижные ОН-ионы ионообменной смолы. Очищенный амин возвращается в абсорбер, а смола регенерируется гидроксидом натрия (NaOH). После регенерации смолы установка возвращается в режим очистки. В настоящее время на разных НПЗ работают более 60 таких установок.

На НПЗ очищают от сероводорода не только газы, направляемые на газофракционирование, но и товарные сжиженные углеводородные фракции. Очистку товарных фракций проводят трикалийфосфатом, моноэтаноламином и щелочью. Применение щелочи гарантирует полное удаление сероводорода и низших меркаптанов, однако связано с образованием трудноутилизируемых отходов.

Иногда используют последовательную абсорбционную осушку этаном гликолем и очистку этаноламином этого газового потока. Пенообразование в сорбционных аппаратах, требующее использования специальных пеногасителей, — одна из проблем этих технологий.

6.3. Разделение газов

Существуют различные технологии разделения газовых смесей. Для разделения смесей газов на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки технические фракции применяют следующие физические сепарационные процессы: конденсацию, компрессию, адсорбцию, абсорбцию и ректификацию. На газофракционирующих установках эти процессы комбинируют в различных сочетаниях.

Конденсация — первая стадия разделения газов, с помощью которой газ превращают в двухфазную систему жидкость–газ, а затем разделяют на газ и жидкость. В качестве хладоагента при конденсации, прежде всего используют воду или воздух, но в этом случае температура конденсации составляет 35–40 °С. Если необходимо увеличить число конденсирующихся компонентов, то понижают температуру конденсации за счет таких хладоагентов, как испаряющийся аммиак, фреон, пропан и этан. Используя пропан и аммиак, можно снизить температуру конденсации до минус 40 °С, а используя этан, — до минус 80 °С.

Компрессия — сжатие газа, при этом конденсируют наиболее тяжелые компоненты газа.

Абсорбция — обратимый (десорбция) процесс разделения углеводородных газов, основанный на избирательном поглощении отдельных компонентов (жирный газ) абсорбентом (бензиновая или керосиновая фракция). При этом растворимость углеводородов в абсорбенте возрастает с повышением давления, молекулярной массы и снижением температуры процесса ниже критической температуры абсорбируемого газа. Повышение температуры и низкое давление — благоприятные условия для процесса десорбции, т.е. по сути регенерации абсорбента.

Адсорбция основана на способности некоторых твердых веществ с развитой поверхностью (активированного угля, силикагеля и др.) избирательно поглощать различные компоненты газа. Адсорбцию, как правило, применяют для извлечения компонентов из смесей, в которых содержание извлекаемых углеводородов не превышает 50 мг/м^3, а также из газов, содержащих воздух.

Ректификация — заключительный этап разделения газовых смесей.

Особенность ректификации сжиженных газов по сравнению с ректификацией нефтяных фракций состоит в необходимости разделения очень

близких по температуре кипения продуктов и получения индивидуальных углеводородных газов высокой степени чистоты. Ректификация проходит при повышенном давлении, поскольку для создания орошения необходимо сконденсировать продукты ректификационных колонн в обычных воздушных и водяных холодильниках, не прибегая к искусственному холоду. Например, чтобы сконденсировать бутан при 40 °С, надо поддерживать давление в колонне не ниже 0,5 МПа. Выбор сочетаний и последовательности вышеуказанных методов фракционирования технологических углеводородных газов зависит как от состава последних, так и от требуемого ассортимента продукции.

Газофракционирующие установки (ГФУ) подразделяют на установки выделения предельных и непредельных газов. По типу извлечения целевых компонентов из газов — на установки конденсационно-компрессионные и абсорбционные. Извлеченную из газа жидкую смесь углеводородов затем разделяют на фракции или индивидуальные углеводороды ректификацией.

Материальный баланс установок газофракционирования при переработке предельных (I) и непредельных (II) газов [% (мас.)] приведен ниже:

	I	II
Поступило		
Газ и головка стабилизации * АТ и АВТ	72,5	—
Газ и головка стабилизации каталитического риформинга	27,5	—
Газ и головка стабилизации:		
термического крекинга	—	25,5
коксования	—	28,5
каталитического крекинга	—	46,0
Всего	100,0	100,0
Получено		
Сухой газ	4,8	30,5
Фракции:		
пропановая	24,5	—
пропан-пропиленовая	—	25,5
изобутановая	14,6	—
бутановая	36,8	—
бутан-бутиленовая	—	37,5
C_5 и выше	19,3	6,5
Всего	100,0	100,0

* Под головкой стабилизации понимают смеси газов C_3–C_4 и частично C_5.

Газовые фракции, получаемые на ГФУ, применяют в следующих процессах:

— метан-этановую (сухой газ), этановую — как сырье пиролиза и хладоагент на установках глубокой депарафинизации масел;

— этан-этиленовую и пентан-амиленовую — как нефтехимическое сырье;

— пропановую — как сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ и хладоагент для производственных установок;

— пропан-пропиленовую — как сырье процессов полимеризации, алкилирования и нефтехимических производств;

— изобутановую — как сырье установок алкилирования и производств синтетического каучука;

— бутановую — как сырье для получения бутадиена, в качестве бытового сжиженного газа и компонента автомобильных бензинов для регулирования их пусковых свойств;

— изопентановую — как сырье для производства изопренового каучука и в качестве высокооктанового компонента автомобильных бензинов;

— пентановую — как сырье для процессов пиролиза, изомеризации и как газовый бензин;

— бутан-бутиленовую — как сырье установок алкилирования, для производств метилэтилкетона, полиизобутилена и синтетического каучука.

Принципиальная схема ГФУ разделения предельных газов приведена на рис. 6.3. Сырьем служат газ с установок первичной перегонки, газы и головки стабилизации с установок риформинга и гидропроцессов.

Газ с установок первичной переработки нефти через сепаратор *1* подают на сжатие компрессором *5*. При сжатии газ нагревают до 120 °С. Сжатый газ затем конденсируют в водяном конденсаторе-холодильнике *34* и в конденсаторе-холодильнике *35*, охлаждаемом испаряющимся аммиаком. В аппарате *34* охлаждение и конденсация заканчиваются при 40 °С, а в аппарате *35* — при 4 °С. После каждой ступени конденсации газожидкостную смесь разделяют на газ и жидкость в сепараторах *2* и *3*. Газовые конденсаты из сепараторов *2*, *3* совместно с головками стабилизации установок первичной перегонки риформинга и гидропроцессов подают на ректификацию в колонну *15*, в которой из газообразного сырья удаляют сухой газ (метан и этан). Нижний продукт этой колонны — деэтанизированная фракция. Верхний продукт деэтанизатора охлаждают аммиаком и выводят с установки. Нижняя фракция из колонны *15* поступает в депропанизатор *16*, верхним

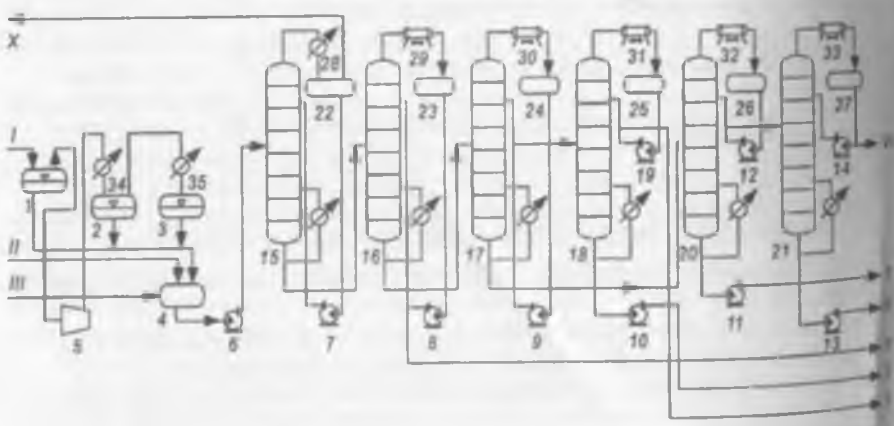


Рис. 6.3. Технологическая схема ГФУ:

1–3 — сепараторы; *4*, *22–27* — емкости; *5* — компрессор; *6–14*, *19* — насосы; *15–18*, *20*, *21* — колонны; *28*, *34*, *35* — холодильники; *29–33* — воздушные холодильники; *I* — газ установок первичной переработки нефти; *II* — головка стабилизации установок первичной переработки нефти и гидропроцессов; *III* — головка стабилизации каталитического риформинга; *IV* — пропановая фракция, *V* — изобутановая фракция; *VI* — бутановая фракция; *VII* — изопентановая фракция; *VIII* — пентановая фракция; *IX* — газовый бензин; *X* — сухой газ

продуктом которого является пропановая фракция. Ее после конденсации в воздушном холодильнике *29* выводят с установки, предварительно проведя щелочную очистку. Нижний продукт из депропанизатора *16* подают в дебутанизатор *17*.

Ректификатом колонны *17* является смесь бутана и изобутана, а остатком — дебутанизированный легкий бензин. Ректификат конденсируют в холодильнике *30*, а затем подают на разделение в деизобутанизатор *18*. Остаток из колонны *17* переходит в депентанизатор *20*. Бутановая колонна *18* служит для разделения смеси бутанов на *н*-бутан и изобутан, а колонна *20* (депентанизатор) — для отделения от газового бензина пентанов, которые подают на ректификацию в деизопентанизатор *21*. Нижний продукт депентанизатора — газовый бензин (фракция C_6 и выше) — выводят с установки. В табл. 6.2 приведен примерный технологический режим работы колонн ГФУ.

Таблица 6.2. Параметры технологического режима колонн ГФУ

№ аппарата на рис. 6.2	Ректификационная колонна	Давление, МПа	Температура, °С	
			верха	низа
15	Деэтанизатор	2,6–2,8	25–30	110–115
16	Депропанизатор	1,2–1,4	62–68	145–155
17	Дебутанизатор	2,0–2,2	58–65	110–115
18	Деизобутанизатор	1,0–1,2	65–70	80–85
20	Депентанизатор	0,3–0,4	75–80	120–125
21	Деизопентанизатор	0,35–0,45	78–85	95–100

Для эксплуатации установок фракционирования газов путем ректификации характерны некоторые особенности. Необходимость полной или частичной конденсации головного погона заставляет осуществлять ректификацию под давлением, которое тем выше, чем легче головной погон. Однако повышенное давление затрудняет разделение. Например, для бинарной смеси пропан + изобутан относительная летучесть α при 100 °С и давлении 2 МПа равна $\approx 1{,}7$, а при той же температуре, но при 1 МПа уже $\alpha = 1{,}9$, т.е. разделение идет легче.

Последующее использование компонентов газа требует достаточно четкого их разделения и высокого отбора от потенциала, поэтому колонны ГФУ содержат большое количество тарелок. Известно, что допустимую скорость паров в колоннах определяют как функцию разности плотностей горячей флегмы, стекающей с тарелки, и паров, поднимающихся в том же сечении. Поскольку повышение давления до 1–2 МПа увеличивает плотность паров соответственно в 10–20 раз (по сравнению с условиями разделения при атмосферном давлении), допустимые скорости паров в колоннах ГФУ не превышают 0,20–0,25 м/с.

Необходимо отметить, что при разделении непредельных газов на ГФУ в продуктах может быть большое количество сухого газа, который целесообразно отделить методом абсорбции с дальнейшим разделением смеси ректификацией.

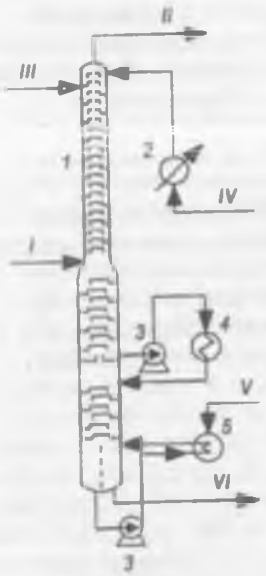


Рис. 6.4. Фракционирующий абсорбер (абсорбер-десорбер):

1 — колонна; *2* — холодильник абсорбента; *3* — насос; *4* — теплообменник; *5* — кипятильник; *I* — очищенный жирный газ; *II* — сухой газ; *III* — нестабильный бензин; *IV* — стабильный бензин (тощий абсорбент); *V* — пар; *VI* — насыщенный абсорбент

Применение одной только абсорбции для отделения сухого газа малоэффективно. Это связано с тем, что 100%-ное выделение из технологических газов сухих газов методом абсорбции приведет к уносу некоторого количества более тяжелых компонентов (C_3+ ...). Достижение 100%-ной чистоты сухого газа (т.е. отсутствие фракции C_3+ ...) неизбежно приведет к его потере и попаданию во фракцию C_3–C_4.

Решить эту проблему позволяет использование фракционирующего абсорбера, сочетающего процессы абсорбции фракции (C_3+ ...) и десорбции сухого газа (рис. 6.4).

Фракционирующий абсорбер — это комбинированная колонна, в верхнюю часть которой подают холодный абсорбент, в нижнюю — теплоноситель (водяной пар или горячая струя), а в среднюю — технологический углеводородный газ.

В верхней части (25–30 тарелок) происходит абсорбция фракций (C_3+ ...), а в нижней (25–30 тарелок) — частичная регенерация абсорбента за счет подводимой теплоты. Основной абсорбент — нестабильный бензин. Дополнительную абсорбцию унесенных фракций (C_3+ ...) осуществляют стабильным бензином. Кроме того, для снятия теплоты абсорбции аппарат оборудован системой циркуляционных орошений.

Технологическая схема АГФУ разделения непредельных углеводородных газов приведена на рис. 6.5. Применение абсорбционной технологии разделения газов наряду с фракционированием позволяет добавлять к названию ГФУ букву "А" — АГФУ.

Жирный газ из газосепаратора через верх каплеотбойника *1* поступает на блок очистки *А* моноэтаноламином, потом компрессорами его подают в газофракционирующий абсорбер *3*. Туда же в качестве орошения подают насосом нестабильный бензин с низа емкости *2* (несколько выше ввода газа) конденсат, образовавшийся в результате компрессии жирного газа, и жидкость из каплеотбойника *1*. С верха фракционирующего абсорбера *3* выводят сухой газ (C_1–C_2), а снизу вместе с насыщенным абсорбентом выводят углеводороды (C_3+ ...). Деэтанизированный бензин, насыщенный углеводородами (C_3 + ...), после подогрева в теплообменнике подают в колонну *8*, нижний продукт которой — стабильный бензин, а верхний — головка стабилизации. Из нее (иногда после сероочистки) в пропановой колонне *11* выделяют пропан-пропиленовую фракцию. Остаток пропановой колонны разделяют в бутановой колонне *14* на бутан-бутиленовую фракцию и остаток (C_5 + ...), который объединяют со стабильным бензином.

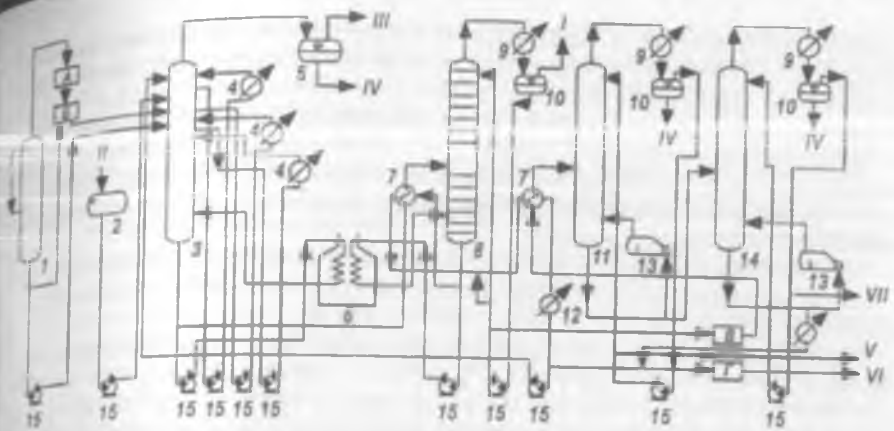


Рис. 6.5. Принципиальная схема газофракционирующей установки абсорбционно-ректификационного типа (АГФУ):

1 — каплеотбойник; *2, 10* — емкости; *3* — фракционирующий абсорбер; *4* — холодильники циркуляционного орошения; *5* — газосепаратор; *6* — трубчатая печь; *7* — теплообменники; *8* — стабилизатор; *9* — холодильник-конденсатор; *11* — пропановая колонна; *12* — холодильники; *13* — рибойлеры; *14* — бутановая колонна; *15* — насосы; *А* — блок очистки газа моноэтаноламином; *Б* — компрессорная; *В* — блок очистки и осушки отгона стабилизации; *Г* — блок зашелачивания стабильного бензина; *I* — жирный газ; *II* — нестабильный бензин; *III* — сухой газ; *IV* — конденсат; *V* — пропан-пропиленовая фракция; *VI* — стабильный бензин; *VII* — бутан-бутиленовая фракция

Стабильный бензин проходит через теплообменник *7* и отдает теплоту нестабильному бензину и сырью пропановой колонны. Затем его охлаждают в холодильнике *12* и направляют на блок *Г* зашелачивания. Отгон (головка) стабилизации конденсируют в холодильнике *9* и из емкости *10* частично откачивают на орошение колонны *8*. Балансовое количество отгона направляют в блок *В* на очистку моноэтаноламином, раствором щелочи и на осушку диэтиленгликолем. Затем отгон, состоящий в основном из фракций C_3–C_4, направляют в колонну *11* для отделения пропан-пропиленовой фракции, которую с верха этой колонны после конденсации и охлаждения частично возвращают на орошение, а балансовое количество выводят с установки.

Известно, что затраты при ректификации определяют преимущественно по значению флегмового числа и числу тарелок в колонне. Для близкокипящих компонентов с малой относительной летучестью эти затраты особенно велики. Из общих капитальных и эксплуатационных затрат на газофракционирование существенная (около половины) часть приходится на разделение фракций *i*-C_4–*н*-C_4 и *i*-C_5–*н*-C_5, поэтому на НПЗ часто ограничиваются фракционированием предельных газов без разделения фракции (C_4+...).

Обычно на блоке ректификации непредельных газов практикуют выделение фракций C_3 и C_4 без их последующего разделения на предельную и непредельную часть. Если на НПЗ предусмотрены процессы полимеризации полипропилена или использование его в качестве

компонента сырья алкилирования, то в них сопутствующий пропилену пропан не оказывает вредного влияния на проведение этих процессов. Поскольку пропилен нацело вступает в реакцию, пропан легко выделить затем из продуктов. То же можно сказать о *н*-бутане. Если на предприятии существует установка каталитического крекинга, то ей обычно сопутствует установка алкилирования олефинов изобутаном, балластной фракцией в этом процессе является *н*-бутан, который выделяют затем из катализата.

Необходимо отметить, что для установки полимеризации пропилена в последнее время предусматривают наличие блока концентрирования пропилена.

Примерный технологический режим работы колонн АГФУ приведен в табл. 6.3.

Таблица. 6.3. Примерные параметры технологического режима АГФУ

Параметр	Ректификационная колонна (см. рис. 6.5)			
	3	8	11	14
Давление, МПа	1,35	0,93	1,73	0,59
Температура, °С:				
верха	35	78	44	48
низа	130	218	107	106
Число тарелок	60	60	60	60
Флегмовое число	—	2	3	3

Обычно чистота отбираемой фракции $\sum C_3$ составляет 96 % (об.), а $\sum C_4$ — 97 % (об.); отбор от потенциала — 82 и 95 % (об.) соответственно. Сухой газ на 90 % (об.) состоит из фракции C_2.

С установок блока разделения непредельных газов АГФУ уходят сухой газ, пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции. В типичных заводских газах из непредельных углеводородов присутствуют только олефины: этилен, пропилен, бутилены. Углеводороды более высокой непредельности (ацетилен, бутадиен и т.д.) содержатся лишь в газах пиролиза, а в газах термического крекинга появляются только при значительном ужесточении режима.

6.4. Переработка нефтезаводских газов

6.4.1. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

Целевое назначение процесса — получение алкилата — высокооктанового компонента бензина. Алкилат (бензиновая фракция процесса алкилирования) был назван в США "жидким золотом" для производства реформулированных бензинов, так как он является высокооктановым компонентом товарных бензинов, имеет практически равную детонационную стойкость октанового числа по исследовательскому и моторному

методам, не содержит алкенов, аренов, бензола, практически не содержит сернистых соединений, характеризуется низким давлением паров по Рейду. Кроме того, он получен облагораживанием продуктов нефтепереработки пониженной ценности.

В 1932 г. русский химик В. Н. Ипатьев впервые показал возможность взаимодействия изобутана, считавшегося до того "инертным" углеводородом, с олефинами. В качестве катализатора был использован $AlCl_3$. Реакция алкилирования, разработанная затем с применением других катализаторов (серной кислоты и, позднее, фтористого водорода (фтороводорода)), была быстро внедрена в промышленность.

Первые промышленные установки серно-кислотного алкилирования были введены в эксплуатацию в конце 1930-х гг., а установки фтористо-водородного алкилирования — в 1942 г. Целевым продуктом вначале был исключительно компонент авиационного высокооктанового бензина, и лишь в послевоенные годы алкилирование стали использовать для улучшения качества товарных автомобильных бензинов.

Ценность алкилата как компонента бензина сегодня особенно высока в результате постепенного отказа от использования МТБЭ.

6.4.1.1. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ

Наиболее распространены в качестве катализатора серная и фтористо-водородная кислоты. Поскольку фтористо-водородная кислота обладает токсичными свойствами, в последние годы предпочтение отдают технологии с использованием в качестве катализатора серной кислоты.

Процесс алкилирования на твердом катализаторе существует пока лишь в пилотном исполнении.

Основная реакция процесса алкилирования изобутана олефинами для получения высокооктанового компонента бензина — это присоединение бутилена к изобутану с получением изооктана:

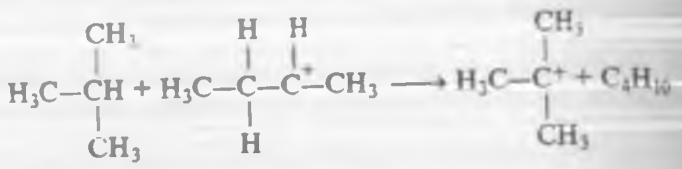
$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-CH_3 + CH_2=CH-C_2H_5 \longrightarrow CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

Реакция алкилирования в присутствии кислотных катализаторов протекает по *карбоний-ионному механизму*. Рассмотрим ее на примере серно-кислотного алкилирования изобутана α-бутиленом. На первой стадии алкен реагирует с катализатором, который отдает свой протон:

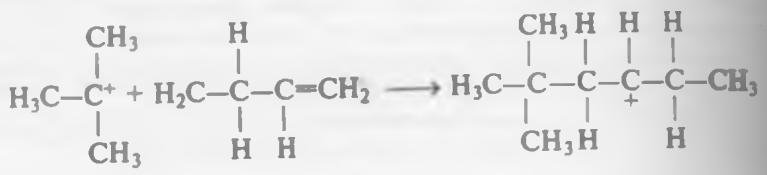
$$H_3C-\overset{H}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_3C-\overset{H}{\overset{|}{\underset{H}{\underset{|}{C}}}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}-CH_3 + HSO_4^-$$

Казалось бы, что затем следует ожидать развития реакции полимеризации. Но в условиях промышленного процесса (низкая

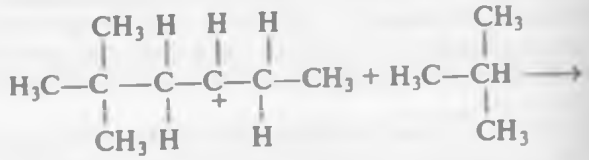
температура, многократный избыток изобутана) полимеризацию в значительной мере подавляют. Далее присоединяют изобутан:

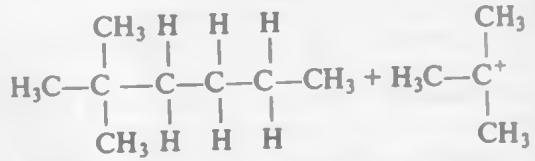


Затем происходит увеличение цепи с образованием нового иона карбония:



Все образующиеся на этой стадии изооктил-ионы в итоге реагируют с изобутаном, отрывая водород от третичного атома углерода, например:





При этом получают конечный продукт реакции, вновь возникает активный третичный ион карбония, и реакцию продолжают с новыми молекулами исходного олефина.

Наряду с изооктаном при взаимодействии изобутана с пропиленом получают изогептан (i-C_7), а с амиленом — изононан (i-C_9), имеющие октановое число 88 по исследовательскому и 87 по моторному методу. Побочные процессы (деструктивное алкилирование, перераспределение водорода, полимеризация и деполимеризация, крекинг, диспропорционирование) приводят к получению соединений, имеющих более низкое октановое число, чем изооктан.

Деструктивное алкилирование — это реакции распада и синтеза распада получившихся изопарафиновых углеводородов на новые

углеводороды, которые в свою очередь вступают в реакцию алкилирования с изобутаном, например:

$$\text{изо-}C_4H_{10} + C_4H_8 \longrightarrow \text{изо-}C_8H_{18};$$

$$\text{изо-}C_8H_{18} \longrightarrow \text{изо-}C_5H_{12} + C_3H_6;$$

$$\text{изо-}C_4H_{10} + C_3H_6 \longrightarrow \text{изо-}C_7H_{16}$$

Перераспределение водорода происходит при частичном дегидрировании изобутана до изобутилена. Образующийся изобутилен алкилирует изобутан с образованием изооктана. Так, при алкилировании изобутана пропиленом наряду с изогептанами получают изооктаны:

$$\text{изо-}C_4H_{10} \longrightarrow \text{изо-}C_4H_8 + H_2;$$

$$C_3H_6 + H_2 \longrightarrow C_3H_8;$$

$$\text{изо-}C_4H_{10} + \text{изо-}C_4H_8 \longrightarrow \text{изо-}C_8H_{18}$$

Суммарно можно записать в следующем виде:

$$2\text{изо-}C_4H_{10} + C_3H_6 \longrightarrow \text{изо-}C_8H_{18} + C_3H_8$$

Такой тип превращений назван *автоалкилированием*. Это направление реакции нежелательно, так как ведет к перерасходу изобутана и образованию малоценного пропана.

Полимеризация приводит к получению более тяжелых олефинов, что также является нежелательным процессом:

$$2C_3H_6 \longrightarrow C_6H_{12}$$

Крекинг приводит к распаду парафинов на парафин и олефин:

$$C_{12}H_{26} \longrightarrow C_7H_{14} + C_5H_{12}$$

Диспропорционирование парафина приводит к образованию парафинов меньшим и большим числом атомов углерода:

$$2C_8H_{18} \longrightarrow C_7H_{16} + C_9H_{20}$$

4.1.2. УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ АЛКИЛИРОВАНИЯ

На выход и октановое число целевого продукта — легкого алкилата — оказывают влияние следующие основные факторы процесса: катализатор, сырье, температура, давление, продолжительность контакта реагентов и др.

Катализаторы алкилирования. В качестве катализаторов процесса используют 90–100 % концентрированную серную кислоту, плавиковую

(фтористо-водородную) кислоту и твердые цеолитные катализаторы (Н-У-РЗЭ). В промышленности используют жидкие катализаторы — серную и плавиковую кислоты.

Роль серной кислоты. При алкилировании изобутана бутиленами применяют 90–98% ную серную кислоту, а при алкилировании изобутана пропиленом — 98–100%-ную серную кислоту. При низких концентрациях серной кислоты ее протонная сила падает, при этом процессы переноса водорода замедляются и уменьшается селективность процесса, что приводит к полимеризации алкенов с образованием тяжелых продуктов.

Снижение октанового числа алкилата при концентрациях кислоты выше 94 % может быть объяснено повышенной каталитической активностью кислоты и, как следствие, быстрым протеканием конверсии триметилпентанов в углеводороды с меньшим октановым числом, увеличением выхода углеводородов C_5–C_7.

Применяемые катализаторы вызывают полимеризацию олефинов, поэтому необходимо, чтобы концентрация олефинов в реакционной смеси была значительно ниже, чем необходимо по стехиометрическому уравнению реакции. С этой целью практикуют разбавление сырья потоком изобутана, непрерывно циркулирующего в системе.

В процессе алкилирования происходит постепенное дезактивирование катализатора — падение концентрации кислоты и ее потемнение, вызываемое взаимодействием кислоты с непредельными углеводородами и влагой, содержащейся в сырье и продуктах побочного взаимодействия олефинов с кислотой. При понижении концентрации кислоты наблюдается торможение целевой реакции алкилирования и рост доли полимеризующихся олефинов. Требуемую концентрацию кислоты в реакционной зоне поддерживают частичной или полной заменой отработанной кислоты свежей.

Роль фтористо-водородной кислоты. Использование плавиковой кислоты позволяет поддерживать температуру на уровне 25–32 °С и давление — в пределах 0,7–0,8 МПа. Преимущества фтористо-водородного алкилирования перед серно-кислотным следующие:

— легче происходит регенерация катализатора, что снижает его расход;

— возможно водяное охлаждение реактора (отсутствие специального холодильного цикла);

— выше ресурсы алкилируемого агента, так как появляется возможность использования в этом качестве широкой пропилен-бутиленовой фракции.

Основные недостатки использования плавиковой кислоты — её высокая токсичность и коррозионная агрессивность, что требует специальных методов защиты и применения легированных сталей при изготовлении оборудования.

Сырье процесса. Сырьем установок алкилирования изобутана бутиленами, как правило, служит бутан-бутиленовая фракция (ББФ), вырабатываемая на газофракционирующих установках из нефтезаводских газов процессов каталитического и термического крекинга, коксования и пиролиза. В составе этой фракции как непредельные углеводороды

(бутилены), так и изобутан. Желательно, чтобы на каждый 1 % бутилена в сырье приходилось не менее 1,2 % изобутана. Если это соотношение не выдерживают, то следует добавлять изобутан со стороны. В ББФ присутствуют также бутан и углеводороды C_3 и C_5. Алканы, кроме изобутана, в реакции алкилирования не вступают, но ухудшают условия проведения процесса, поскольку занимают объем в реакционной зоне и снижают содержание изобутана. Присутствие в сырье пропилена приводит к увеличению потребности в холоде из-за более высокого значения теплоты реакции алкилирования пропилена, также к снижению октанового числа алкилата и к увеличению расхода серной кислоты. Наличие амиленов также нежелательно, поскольку из них получают малоценные побочные продукты. При использовании пропан-пропиленовой фракции (ППФ) на алкилирование необходимо подавать дополнительный объём изобутана.

Состав олефинового сырья существенно влияет на расход изобутана, выход алкилата и его октановое число. Следует отметить, что при утяжелении олефинового сырья (от пропилена к амилену) выход алкилбензина и расход изобутана падают, а наиболее высокое значение октановоого числа наблюдается в присутствии бутиленов в олефиновом сырье (табл. 6.4).

Таблица 6.4. Показатели процесса алкилирования изобутана различным олефиновым сырьём

Показатель	Компонент сырья		
	пропилен	бутилены	амилены
Расход изобутана, кг на 1 кг олефинового сырья	1,38–1,47	1,035–1,096	0,83–1,20
Выход алкилбензина*, объем на 1 объем олефинового сырья	1,75–1,78	1,70–1,72	1,6
Октановое число алкилата	89–91 (ИОЧ) 87–90 (МОЧ)	92–96 (ИОЧ) 92–94 (МОЧ)	88–90 (ИОЧ) 87–89 (МОЧ)

* Выход депентанизированного суммарного алкилбензина.

На показатели процесса алкилирования влияет соотношение изобутана и олефинов в сырье. Чтобы исключить полимеризацию олефинов необходимо разбавление сырья потоком изобутана, непрерывно циркулирующего в системе. Мольное соотношение изобутан : олефин в углеводородной смеси, поступающей на алкилирование, составляет обычно (4–10) : 1; наиболее часто применяют шести- или семикратное разбавление. При избытке изобутана возрастает качество алкилата и происходит подавление не только реакции полимеризации, но и побочных реакций деалкилирования, так как возрастает избирательность процесса. Соотношение изобутан: олефин более 10 : 1 малоэффективно, так как при повышенной кратности изобутана возрастают эксплуатационные расходы на его циркуляцию и охлаждение, а также необходимо увеличивать размеры основных аппаратов.

Температура, давление, объемная скорость и продолжительность процесса. Реакция алкилирования протекает с положительным тепловым эффектом (960 кДж на 1 кг алкилата). Для поддержания изотермического

режима выделяющуюся теплоту необходимо непрерывно отводить из реакционной зоны. Температуру промышленного процесса серно-кислотного алкилирования поддерживают в интервале от 0 до 13 °С; алкилирование в присутствии фтористого водорода проводят при несколько более высокой температуре — 25–32 °С. Такое различие можно объяснить тем, что при температурах выше 10–15°С серная кислота начинает интенсивно окислять углеводороды. Понижение температуры хотя и замедляет реакцию алкилирования в присутствии серной кислоты, но увеличивает избирательность процесса в сторону образования первичного продукта алкилирования; при этом качество получаемого алкилата возрастает. Снижение температуры на 10–11 °С вызывает повышение октанового числа алкилата примерно на 1 пункт. Чрезмерное понижение температуры ограничено из-за возможности затвердевания кислоты-катализатора и увеличения ее вязкости, т. е. сложностью ее диспергирования в реакционной смеси. Возможность проведения реакции при комнатной температуре — одно из достоинств применения фтористого водорода, так как это упрощает систему отвода теплоты от реакционной смеси.

На твердом катализаторе процесс проводят в температурном интервале 40–100 °С.

Значение давления в реакторе выбирают с таким расчетом, чтобы углеводородное сырье или основная его часть находились в жидкой фазе. Давление в промышленных реакторах серно-кислотного алкилирования составляет в среднем 0,3–1,2 МПа, а фтористо-водородного – 0,7–0,8 МПа.

Понятие продолжительности реакции при использовании жидкого катализатора достаточно условно, так как реакция может протекать не во всем объеме катализатора. Относительными считают и принимаемый обычно за основу показатель "объемная скорость", и обратную ей величину — условную продолжительность реакции.

За объем катализатора должен быть принят объем кислоты, диспергированной в реакторе, так как остальная ее часть, попадающая в зоны отстоя или не образовавшаяся из-за недостаточно интенсивного перемешивания эмульсия, фактически не будет катализировать алкилирование. Однако учесть этот объем невозможно, и в данном случае условную объемную скорость выражают объемным количеством олефинов, подаваемым в час на единицу объема катализатора. Объемная скорость в значительной степени зависит от интенсивности перемешивания реакционной массы, особенно в местах ввода олефинов. Недостаточный массообмен вызывает местные перегревы реакционной смеси и снижение качества алкилата. Средняя объемная скорость подачи олефинов для серно-кислотного алкилирования составляет 0,1–0,6 $ч^{-1}$.

Полноту протекания реакции обеспечивает длительность пребывания углеводородной фазы в реакторе: 5–10 мин для фтористо-водородного и 20–30 мин для серно-кислотного алкилирования. При этом объемное соотношение катализатор : углеводород принимают равным 1 : 1 (установлено исходя из наличия в реакторе однородной эмульсии углеводорода в кислоте). Увеличение относительного объема кислоты не вредит процессу, но повышает вязкость смеси и соответственно расход энергии на перемешивание; уменьшение доли кислоты приводит к образованию

ее эмульсии в углеводороде, к ухудшению качества алкилата и возрастанию расхода катализатора. Соотношение кислота : углеводород несколько изменяют в зависимости от концентрации кислоты, ее плотности, качества сырья, типа реактора и др.

6.4.1.3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

В промышленности разработаны и внедрены технологии серно-кислотного и фтористо-водородного алкилирования.

6.4.1.3.1. ТЕХНОЛОГИИ СЕРНО-КИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

В промышленности известны три типа технологий процесса серно-кислотного алкилирования.

1.С каскадным реактором; в этом случае съем теплоты реакции осуществляют за счет испарения пропана в самом реакторе (автоохлаждение) и холодильных аппаратах. Одним из разработчиков этой технологии является компания "*ExxonMobil*". Российскими разработчиками являются ОАО "ВНИПИнефть" и ГрозНИИ.

2.С реактором-контактором; по этой технологии съем теплоты реакции осуществляют на дополнительном блоке поточного охлаждения циркулирующих продуктов, который включает в себя компрессор и пропановую колонну. Разработчик этой технологии — компания "*Stratco*".

3.С реактором струйного смешения, в основе работы которого лежит принцип струйного смешения компонентов реакции с тонким диспергированием двух несмешивающихся фаз. В этом случае зона охлаждения вынесена из реактора; запроектирован гидроциклон для быстрого агрегирования частиц эмульсии. Этот процесс разработан в российском ОАО "ВНИИНефтемаш" и освоен в промышленных условиях в ОАО "Ярославнефтеоргсинтез".

На рис. 6.6 представлена принципиальная схема технологии алкилирования изобутана смесью пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций в автоохлаждающемся каскадном реакторе.

Бутан-бутиленовая фракция (ББФ) с ГФУ поступает в емкость *1*, из которой насосом *2* через охладитель *3* ББФ подают в реактор *4*. Реактор представляет собой горизонтально расположенный цилиндр, разделенный на несколько секций. Первые по ходу движения реакционной смеси секции (их устанавливают от трех до семи) снабжены мешалками для интенсивного перемешивания реагирующих компонентов. ББФ подают параллельно во все отсеки, снабженные мешалками. Изобутан и серная кислота поступают только в первый отсек. Пропан-пропиленовую фракцию (ППФ) подают также в первый отсек. Однако в случае необходимости ее можно подавать во все отсеки, снабженные мешалками, вместе с ББФ. Таким образом, в первый отсек поступают катализатор, изобутан, ББФ и ППФ, где они и контактируют при интенсивной работе мешалки. В результате начавшейся реакции алкилирования концентрация олефинового сырья и изобутана падает. Поэтому во второй отсек подавляют свежие ББФ и ППФ. Катализатор постепенно поступает

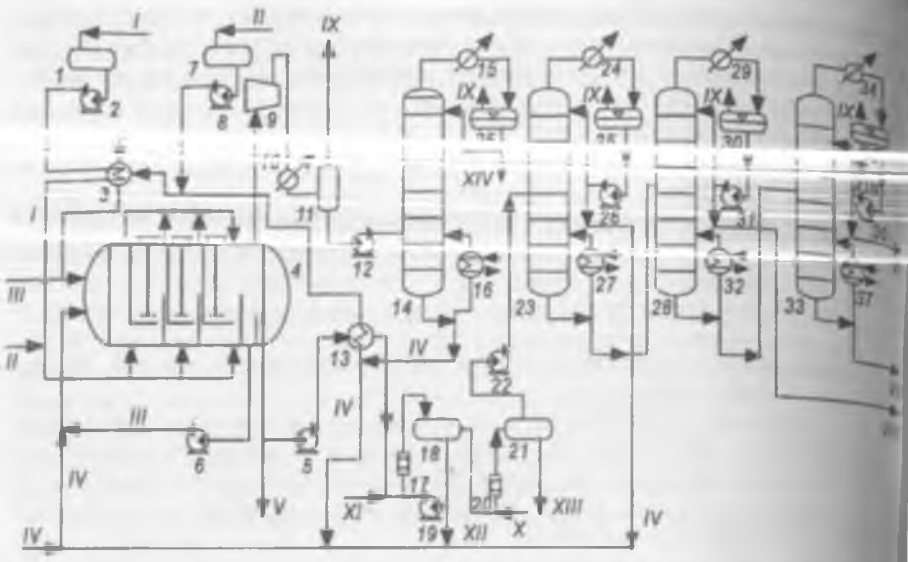


Рис. 6.6. Технологическая схема алкилирования изобутана смесью бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций в автоохлаждающемся реакторе:

1, 7 — емкости; *2, 5, 6, 8, 12, 19, 22, 26, 31, 36* — насосы; *3* — сырьевой холодильник; *4* — самоохлаждающийся реактор с мешалками; *9* — компрессор; *10, 15, 24, 29, 34* — конденсаторы; *11* — газосепаратор; *13* — теплообменник; *14* — пропановая колонна; *16, 27, 32, 37* — подогреватели-испарители; *17, 20* — смесители; *18, 21* — отстойники; *23* — изобутановая колонна; *25, 30, 35* — сепараторы; *28* — бутановая колонна; *33* — колонна вторичной перегонки алкилата; *I* — бутан-бутиленовая фракция; *II* — пропан-пропиленовая фракция; *III* — серная кислота; *IV* — изобутан; *V* — отработанная серная кислота; *VI* — легкий алкилат; *VII* — тяжелый алкилат; *VIII* — бутан; *IX* — сухой газ; *X* — вода; *XI* — щелочь; *XII* — отработанная щелочь; *XIII* — отработанная щ; *XIV* — пропан

из одного отсека в другой, каждый раз контактируя с новой порц свежего сырья. Два последних отсека предназначены для отстоя и от кислоты и продуктов реакции (алкилата). Непрореагировавшую сер кислоту возвращают насосом *6* в реактор, а алкилат через теплообме *13* подают на защелачивание в аппарат *18* и на водную промы в аппарат *21*, где углеводородная смесь освобождается от эфиров со кислоты и остатков катализатора. Пропан, далее находящийся в реак в составе ППФ, испаряют, поддерживая постоянную температуру в си ме, тем самым компенсируя теплоту реакции алкилирования. Изм в системе давление, можно влиять на интенсивность испарения про регулируя таким способом температуру реактора в заданных пределах. вовлеченного пропилена в реакцию алкилирования зависит от со ППФ, т. е. от содержания в ней пропилена. Когда необходимо увели степень вовлечения пропилена в алкилат, увеличивают расход П из емкости *7*, а избыток пропана в системе сбрасывают в сухой Очищенный алкилат поступает на блок ректификации. В колонн которую называют изобутановой, из продуктов реакции выде избыточный, не вступивший в реакцию изобутан, охлаждаю в конденсаторе *24* и возвращают на смешение со свежим сырьем. С

колонны *23* смесь бутана, пентана и алкилата подают в бутановую колонну *28*. Верхний продукт этой колонны — бутановая фракция, а нижний — пентан и суммарный алкилат, который затем в колонне вторичной перегонки *33* разделяют на легкий и тяжелый алкилаты. В колонне 14 пропан отгоняется от изобутана.

Ниже приведены значения некоторых параметров технологического режима этого процесса:

	Температура °С низ	Температура °С верх	Давление, МПа
Реактор	5–10	5–10	0,5
Колонны:			
изобутановая *23*	95–120	45–55	0,6
пропановая *14*	85–100	40–45	1,7
бутановая *28*	125–135	45–50	0,4
вторичной перегонки *33*	до 220	110–115	0,04

К недостаткам технологии алкилирования в автоохлаждающемся каскадном реакторе следует отнести протекание нежелательного процесса испарения изобутана в реакторе, увеличение количества образовавшихся эфиров, неравномерность перемешивания изобутана с кислотой в межтрубном пространстве, для которого применяют пропеллерную мешалку. Кроме того, огромный объем реактора усложняет его обвязку при выполнении требований промышленной и противопожарной безопасности.

Представленная на рис. 6.7 схема технологии серно-кислотного алкилирования имеет дополнительный блок охлаждения. Олефины и изо-

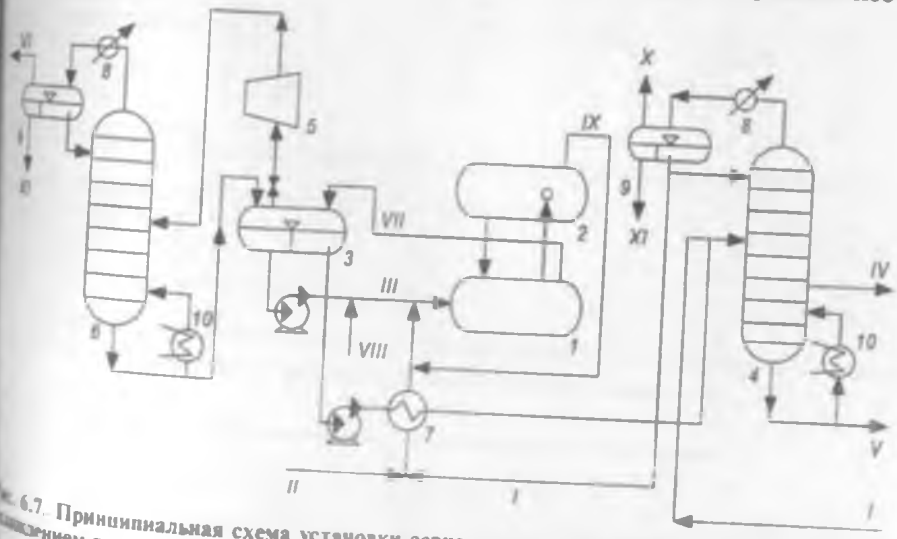


Рис. 6.7. Принципиальная схема установки серно-кислотного алкилирования с поточным охлаждением реакционной смеси:

1 — реактор-контактор; *2* — отстойник; *3, 9* — сепараторы; *4* — изобутановая колонна; *5* — компрессор; *6* — пропановая колонна; *7* — теплообменник; *8* — холодильник; *10* — пароподогреватель; *I* — изобутан; *II* — олефины; *III* — циркулирующая серная кислота; *IV* — отработанный *н*-бутан; *V* — суммарный алкилат; *VI* — пропан; *VII* — смесь продуктов реакции вместе с серной кислотой; *VIII* — свежая серная кислота; *IX* — непрореагировавшие углеводороды; *X* — сухой газ; *XI* — конденсат

бутан после колонны *4* перемешивают, охлаждают в теплообменнике *7* и подают в контактор *1* с циркулирующей серной кислотой. В контакторе *1* происходит процесс алкилирования. Жидкая смесь, состоящая из изобутана и непрореагировавших углеводородов, из контактора *1* с высокой скоростью и в максимально большом количестве поступает в отстойник *3*, где происходит её разделение и охлаждение. Далее кислоту и непрореагировавшие углеводороды снова возвращают в контактор.

Заполненность контактора поддерживают при практически постоянной низкой температуре. Продукты реакции вместе с серной кислотой проходят через сепаратор *3*, где их отделяют от кислоты и затем подают в изобутановую колонну *4*. С низа этой колонны выходит алкилат, а с боку — *н*-бутан. Головной погон этой колонны — изобутан, который возвращают обратно в реактор и частично в колонну *4*. Секция охлаждения циркулирующих продуктов включает компрессор и пропановую колонну *6*, с верха которой выводят пропан, а снизу — циркулирующие продукты.

К недостаткам этого процесса следует отнести большой трубный пучок и наличие мощной пропеллерной мешалки (на рисунке не показана), которые сложны и трудоемки в обслуживании и ремонте.

На рис. 6.8 представлена принципиальная схема технологии серно-кислотного алкилирования с реактором струйного смешения. Изобутан после охлаждения в холодильнике *8* смешивают с серной кислотой и направляют в низ реактора *1*. На верх реактора через

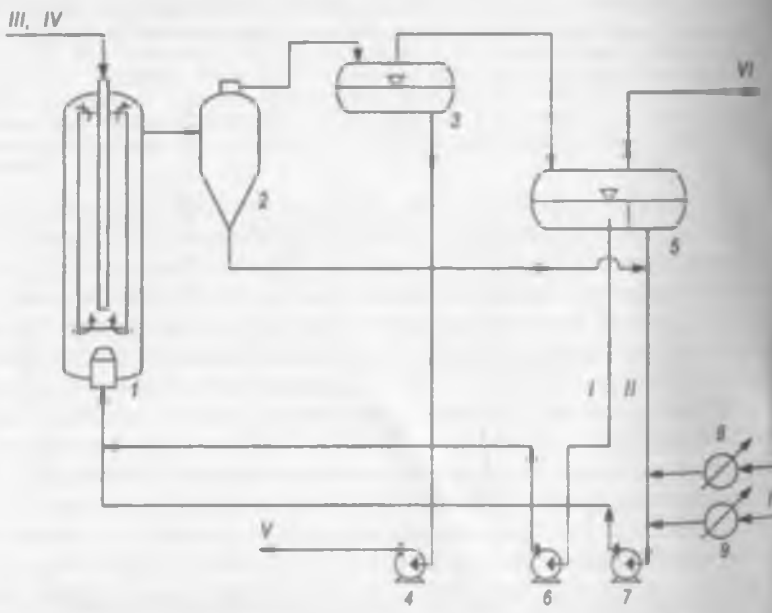


Рис. 6.8. Принципиальная схема технологии серно-кислотного алкилирования с реактором струйного смешения:

1 — реактор; *2* — гидроциклон; *3* — отстойник; *4, 6, 7* — насосы; *8, 9* — холодильники; *5* — сепаратор; *I* — изобутан; *II* — серная кислота; *III* — ППФ; *IV* — ББФ; *V* — продукты реакции; *VI* — углеводородные газы

специальное устройство, представляющее собой ряд цилиндрических титановых трубок с отверстиями диаметром 20–50 мкм, поступает ББФ и ППФ. Эмульсию кислоты с изобутаном, проходящую для перемешивания через инжекционный смеситель, направляют во внутрициркуляционную трубу реактора для контактирования с олефиновым сырьем. Реакция алкилирования идет при температуре 3–5 °С. Теплоту реакции алкилирования снимают переохлажденными продуктами реакции, серной кислотой, изобутаном и олефинами.

Продукты реакции в виде эмульсии с серной кислотой поступают в гидроциклон *2*, где под давлением 0,4–0,6 МПа и под действием центробежных сил происходит разделение эмульсии на кислоту и продукты реакции. С верха гидроциклона выводят продукты реакции с циркулирующим изобутаном, которые в отстойнике *3* отделяют от изобутана, и они уходят на разделение в ректификационную колонну (на схеме не показана), а изобутан — в сепаратор *5* вместе с углеводородными газами и серной кислотой. С верха сепаратора уходят углеводородные газы, а циркулирующий изобутан и серную кислоту возвращают в реактор *1*.

Материальный баланс [% (мас.)] технологии серно-кислотного алкилирования бутан-бутиленовой фракции (ББФ) приведен ниже:

Взято	
ББФ ($\sum C_4$)	66,0
Изобутан	34,0
Всего	100,0
Получено	
Легкий алкилат	79,1
Тяжелый алкилат	3,4
Пропан	2,1
Отработанная ББФ ($\sum C_4$)	15,4
Всего	100,0

Расходные показатели установки в расчете на 1 т сырья составляют:

Пар водяной, Гкал	0,70–0,95
Электроэнергия, кВт·ч	250–300
Вода оборотная, м^3	15–20
Серная кислота (98,5%-ная), кг	150–170
Щелочь (в расчете на 100%-ную), кг	3,2–3,6

В результате алкилирования получают легкий (I) и тяжелый (II) алкилаты, показатели качества которых представлены ниже:

	I	II
Фракционный состав, выкипает при температуре, °С:		
н. к.	45 – 57	171
10 %	75 – 87	173 – 188
50 %	100 – 104	177 – 198
90 %	111 – 121	204 – 254
к. к.	150 – 170	250 – 301
Октановое число:		
по исследовательскому методу	94 – 98	—
по моторному методу	94 – 97	—
Давление насыщенных паров при 38 °С, кПа	20,6	—
Бромное число	0,2 – 0,3	—

В течение многих лет легкий алкилат в больших количествах использовали как основной компонент авиационного бензина. В связи с заменой в самолетах поршневых двигателей на реактивные спрос на авиационные бензины был сведен к минимуму, однако потребность в алкилате не только не уменьшилась, но даже возросла. Они стали важнейшим компонентом автомобильных высокооктановых бензинов, позволяющим снизить в них содержание аренов и улучшить их пусковые свойства.

Тяжелый алкилат (фракция 170–240 °С) используют как компонент дизельного топлива. Побочные продукты процесса — пропан и бутан-пентановые фракции.

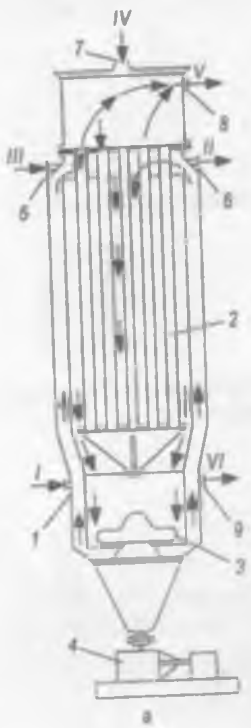
Аппаратура. Основной аппарат технологии серно-кислотного алкилирования — это реактор. Реакторы по способу подачи сырья и схеме охлаждения подразделяют на:

— контакторные — с внутренними циркуляционными устройствами и охлаждающими элементами;

— каскадные — с внутренним охлаждением и внутренними циркуляционными устройствами, без охлаждающих элементов;

— струйного смешения — со специальным инжекторным смесителем, гидроциклоном и охлаждающими элементами.

На рис. 6.9 приведены схемы вертикального (*а*) и горизонтального (*б*) контакторного реактора с внешним охлаждением. Процесс осуществляют путем ввода кислоты с изобутаном и олефинового сырья в зону пропеллерной мешалки *3*, обеспечивающей принудительное перемешивание реакционной смеси в межтрубном пространстве. Мешалка представляет собой колесо с лопастями, приводимое во вращение паровой турбиной *4*. В корпусе реактора размещены два пучка труб *2* различного диаметра, причем каждая из труб меньшего диаметра свободно входит внутрь соответствующей трубы большего диаметра.



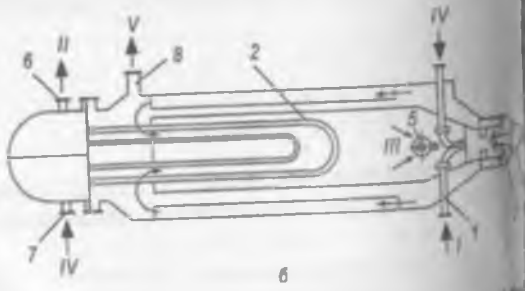


Рис. 6.9. Схема вертикального (*а*) и горизонтального (*б*) контакторного реактора с внешним охлаждением:

1 — штуцер ввода ППФ и ББФ; *2* — трубный пучок; *3* — пропеллерная мешалка; *4* — турбина; *5* — ввод серной кислоты и изобутана; *6* — вывод продуктов алкилирования; *7* — ввод хладоагента; *8* — вывод паров хладоагента; *9* — вывод продуктов при остановке; *I* — сырье (ППФ и ББФ); *II* — продукты алкилирования; *III* — серная кислота и изобутан; *IV* — жидкий хладоагент; *V* — пары хладоагента; *VI* — откачка при остановке

Реакционная смесь из кольцевого пространства между стенкой реактора и внутренним цилиндрическим кожухом поступает внутрь кожуха, где размещены охлаждающие трубы. Процесс алкилирования протекает в основном при движении реакционной смеси вдоль поверхности охлаждения (пучка труб).

На рис. 6.10 приведена схема каскадного самоохлаждающегося реактора, теплоту реакции в котором снимают за счет испарения части реагирующих компонентов. В реакторе существует несколько реакционных зон *1–5*, снабженных мешалками и две отстойные зоны *6–7*. В первой из отстойных зон отделяют от углеводородов основную массу кислоты, а во второй — небольшую оставшуюся часть. В каждую из секций реактора подают олефиновое сырье. В первую секцию — циркулирующие серную кислоту и изобутан. Давление процесса регулируют таким образом, чтобы обеспечить частичное испарение пропана, который забирают из верхней части отстойной зоны реактора компрессором, сжимают, конденсируют и возвращают в реактор. Изменяя количество испаряющегося хладоагента, поддерживают постоянство температуры в реакторе.

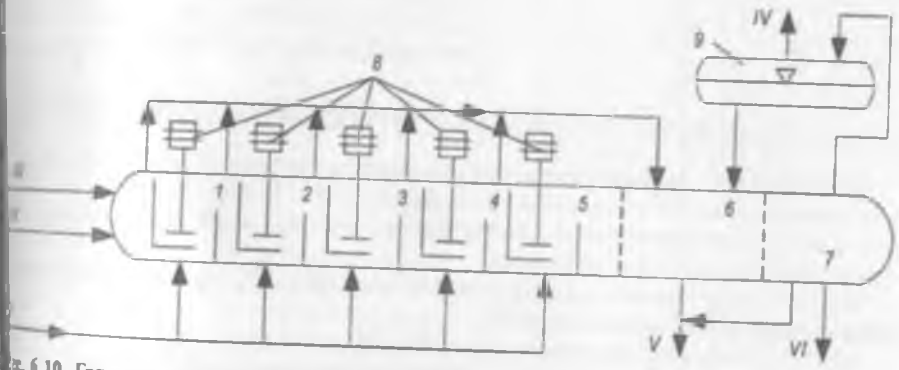


Рис. 6.10. Горизонтальный каскадный автоохлаждающийся реактор:

[illegible] реактора: *1–5* — реакционные зоны; *6, 7* — отстойные зоны; *8* — перемешивающие устройства (мешалки); *9* — сепаратор; *I* — ввод олефинового сырья; *II* — ввод кислоты; *III* — ввод изобутана и хладоагента; *IV* — вывод паров пропана и изобутана к компрессорам; *V* — отвод кислоты; *VI* — отвод продуктов алкилирования

Каскадные реакторы отличает от трубчатых (контакторов) простота конструкции и высокая производительность. Удельный расход серной кислоты для установок обоих типов примерно одинаковой производительности при идентичных условиях алкилирования составляет (в кг/т алкилата) в контакторном реакторе 200–250, в каскадном 60–100.

На рис. 6.11 изображена схема реактора струйного смешения. Реактор состоит из узла ввода *3* кислоты с изобутаном и циркулирующих продуктов реакции, штуцеров ввода олефинового сырья *5* и вывода продуктов алкилирования *6*, инжекционного смесителя *4* и трубы *2*. С помощью инжекционного смесителя *4* получают эмульсию изобутана с кислотой при минимальных размерах частиц дисперсной фазы, создающих наибольшую поверхность контакта с олефинами. Внутренняя труба *2* создает

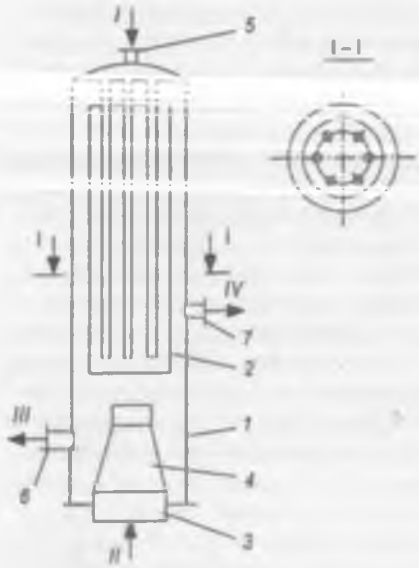


Рис. 6.11. Реактор струйного смешения:
1 — корпус; *2* — внутренняя циркуляционная труба; *3* — узел ввода кислоты, изобутана и циркулирующего [illegible] штуцеры; *6* — для вывода продуктов реакции; *7* — для вывода непрореагировавшего изобутана и серной кислоты на рециркуляцию; *I* — олефиновое [illegible] *II* — изобутан и серная кислота; *III* — [illegible] реакции; *IV* — изобутан и серная кислота на рециркуляцию

циркуляцию потока кислоты с изобутаном и продуктами реакции. Специальное распределительное устройство ввода олефинов *5* состоит из шести титановых трубок с отверстиями диаметром 20–50 мкм, что позволяет уменьшить количество олефинов, контактирующих с эмульсией в отдельной точке объема реактора, увеличивая соотношение изобутана к олефинам.

6.4.1.3.2. ТЕХНОЛОГИИ ФТОРИСТО-ВОДОРОДНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

Основными разработчиками технологий процесса фтористо-водородного алкилирования признаны две компании — "*Philips Petroleum*" и *UOP*. В нефтеперерабатывающей промышленности мира работают более 1[illegible] таких технологических установок.

На рис. 6.12 приведена принципиальная схема **фтористо-водородного алкилирования по технологии *UOP***.

ББФ и изобутан предварительно смешивают и направляют в сырьевую емкость *1*, из которой смесь забирают насосом *2* и направляют в адсорбер осушки сырья *3*, представляющий собой вертикальный аппарат заполненный силикагелем. Два адсорбера (на схеме показан один) работают таким образом, что один из них эксплуатируют в режиме осушки, а другой в это время — в режиме регенерации. После адсорбера *3* сырьевой поток после смешения с циркулирующим изобутаном поступает в реактор алкилирования *4* (см. рис. 6.12). Ввод сырья несколькими потоками по высоте реактора обеспечивает более равномерное прохождение реакции, уменьшает образование полимеров и позволяет избежать местных перегревов в реакционном объеме реактора. Фтористо-водородную кислоту подают в верхнюю часть реактора *4*, а охлаждающую воду — в межтрубное пространство.

Продуктовую смесь с кислотой из верхней части реактора *4* направляют в емкость-отстойник кислоты *5*, где происходит отделение кислоты от продуктов реакции. Кислоту из отстойника *5*, смешивают с потоком кислоты из сепаратора *20* и возвращают в реактор. Алкилат выводят из верхней части отстойника *5*, далее последовательно его нагревают в теплообменниках *8* и *9*, после чего он поступает в верхнюю часть колонны *12*.

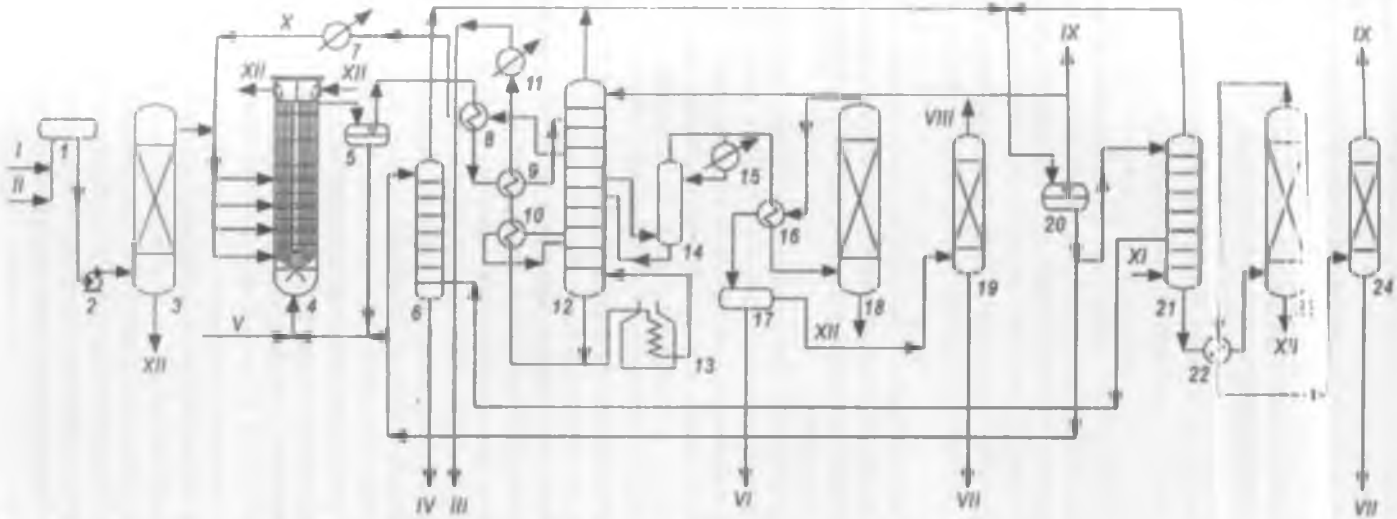


Рис. 6.12. Технологическая схема фтористоводородного алкилирования по технологии UOP:

1, 5, 20 — емкости; *2* — насос; *3, 18, 19, 23, 24* — адсорберы; *4* — реактор; *6* — колонна-регенератор кислоты; *7, 11, 15* — холодильники; *8–10, 16, 22* — теплообменники; *12, 14, 21* — колонны; *13* — печь; *17* — фильтр; *I* — олефиновое сырье (бутан-бутиленовая фракция); *II* — изобутановая фракция; *III* — алкилат; *IV* — полимер; *V* — фтористоводородная кислота; *VI* — кислотно-щелочные стоки; *VII* — отработанная щелочь; *VIII* — *н*-бутан; *IX* — пропан; *X* — циркулирующий изобутан; *XI* — водяной пар; *XII* — вода

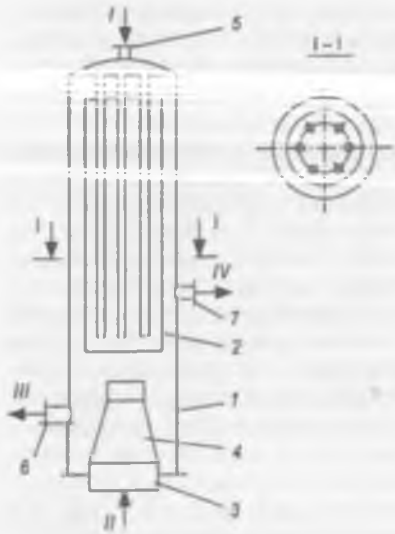


Рис. 6.11. Реактор струйного смешения:
1 — корпус; *2* — внутренняя циркуляционная труба; *3* — узел ввода кислоты, изобутана и циркуляционного продуктов реакции; *4* — [illegible] штуцеры: *6* — для вывода продуктов реакции; *7* — для вывода непрореагировавшего изобутана и серной кислоты на рециркуляцию; *I* — олефиновое [illegible] *II* — изобутан и серная кислота; *III* — [illegible] реакции; *IV* — изобутан и серная кислота на рециркуляцию

циркуляцию потока кислоты с изобутаном и продуктами реакции. Специальное распределительное устройство ввода олефинов *5* состоит из шести титановых трубок с отверстиями диаметром 20–50 мкм, что позволяет уменьшить количество олефинов, контактирующих с эмульсией в отдельной точке объема реактора, увеличивая соотношение изобутана к олефинам.

6.4.1.3.2. ТЕХНОЛОГИИ ФТОРИСТО-ВОДОРОДНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

Основными разработчиками технологий процесса фтористо-водородного алкилирования признаны две компании — "*Philips Petroleum*" и *UOP*. В нефтеперерабатывающей промышленности мира работают более 10 таких технологических установок.

На рис. 6.12 приведена принципиальная схема **фтористо-водородного алкилирования по технологии *UOP***.

ББФ и изобутан предварительно смешивают и направляют в сырьевую емкость *1*, из которой смесь забирают насосом *2* и направляют в адсорбер осушки сырья *3*, представляющий собой вертикальный аппарат, заполненный силикагелем. Два адсорбера (на схеме показан один) работают таким образом, что один из них эксплуатируют в режиме осушки, а другой в это время — в режиме регенерации. После адсорбера *3* сырьевой поток после смешения с циркулирующим изобутаном поступает в реактор алкилирования *4* (см. рис. 6.12). Ввод сырья несколькими потоками по высоте реактора обеспечивает более равномерное прохождение реакции, уменьшает образование полимеров и позволяет избежать местных перегревов в реакционном объеме реактора. Фтористо-водородную кислоту подают в верхнюю часть реактора *4*, а охлаждающую воду — в межтрубное пространство.

Продуктовую смесь с кислотой из верхней части реактора *4* направляют в емкость-отстойник кислоты *5*, где происходит отделение кислоты от продуктов реакции. Кислоту из отстойника *5*, смешивают с потоком кислоты из сепаратора *20* и возвращают в реактор. Алкилат выводят из верхней части отстойника *5*, далее последовательно его направляют в теплообменниках *8* и *9*, после чего он поступает в верхнюю часть колонны *12*.

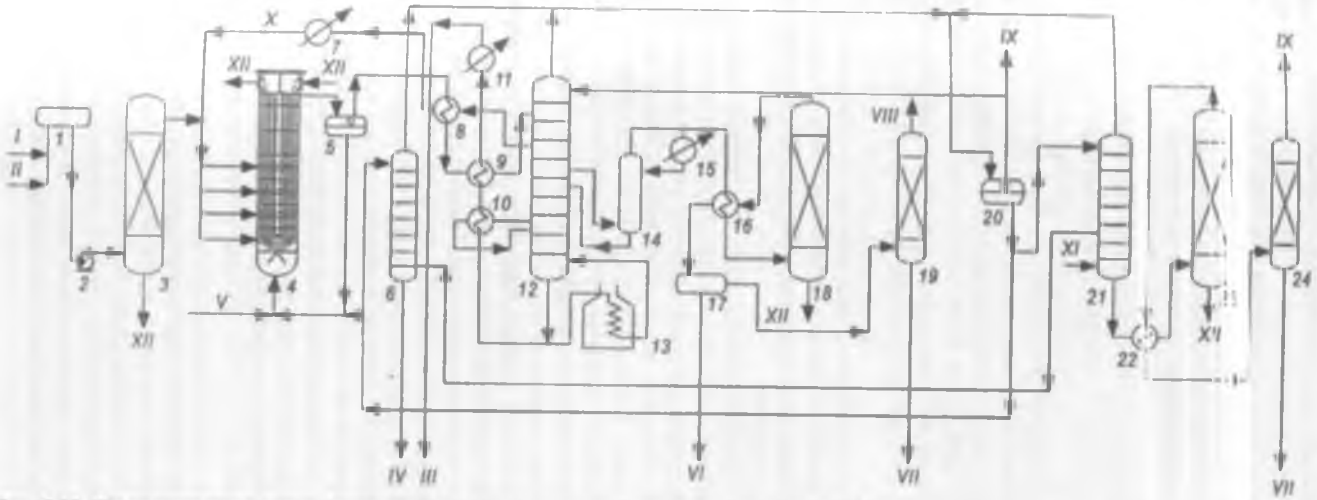


Рис. 6.12. Технологическая схема фтористоводородного алкилирования по технологии UOP:

1, 5, 20 — емкости; *2* — насос; *3, 18, 19, 23, 24* — адсорберы; *4* — реактор; *6* — колонна-регенератор кислоты; *7, 11, 1[illegible]* — холодильники; *8–10, 16, 22* — теплообменники; *12, 14, 21* — колонны; *13* — печь; *17* — фильтр; *I* — олефиновое сырье (бутан-бутиленовая фракция); *II* — изобутановая фракция; *III* — алкилат; *IV* — полимер; *V* — фтористоводородная кислота; *VI* — кислотно-щелочные стоки; *VII* — отработанная щелочь; *VIII* — н-бутан; *IX* — пропан; *X* — циркулирующий изобутан; *XI* — водяной пар; *XII* — вода

В стабилизационной колонне *12* происходит выделение алкилата, *н*-бутана, избыточного изобутана и фтористого водорода в смеси с пропаном. Алкилат выводят с низа колонны, *н*-бутан отбирают с 6[illegible] тарелки, избыточный изобутан — с 8-й тарелки, а смесь фтористо-водородной кислоты и углеводородных газов выводят с верха колонны. Алкилат частично направляют в печь *13* и после нагрева возвращают в *12*. Балансовую часть алкилата охлаждают в теплообменнике *10* и водяном холодильнике *11*, после подают на щелочную чистку и далее на разделение на легкий и тяжелый (секции очистки и разделения не показаны).

Пары *н*-бутана отбирают из колонны *12* в насадочную колонну *1*[illegible], с верха которой выводят *н*-бутан в адсорбер *18* для его очистки активным оксидом алюминия от унесенной фтористо-водородной кислоты и фтор-содержащих соединений. При этом происходит образование фтористого алюминия и воды. Далее *н*-бутан охлаждают в теплообменнике *16*, доочищают в фильтре *17*, адсорбере щелочной очистки бутана *19* и выводят с установки.

Пары избыточного изобутана, выходящие из колонны *12*, охлаждают потоком продуктов реакции алкилирования в теплообменнике *8*, а затем конденсируют в водяном холодильнике *7*, после чего изобутан возвращают в узел смешения с сырьем.

Пропан в смеси с фтористо-водородной кислотой выводят с верха [illegible], объединяют с верхним продуктом колонны отпарки кислоты *21* и регенератора кислоты *6*, далее конденсируют и сепарируют в *20*, где происходит отделение пропана, который отпаривают водяным паром в колонне *21* и очищают в абсорберах *23* и *24*. Кислоту снизу *20* вводят в регенератор *6* для освобождения от полимеров, образующихся в процессе. Балансовое количество рециркулирующей кислоты возвращают в реактор *4*.

По данной технологии в мире работают более 100 промышленных установок мощностью от 600 до 21 тыс. барр./сут по алкилату.

Компания *UOP* с целью повышения безопасности на новых установках ввела секцию сбора паров фтористого водорода. В настоящее время усовершенствованные установки работают на территории Республики Беларусь (г. Мозырь) и в России (г. Кстово).

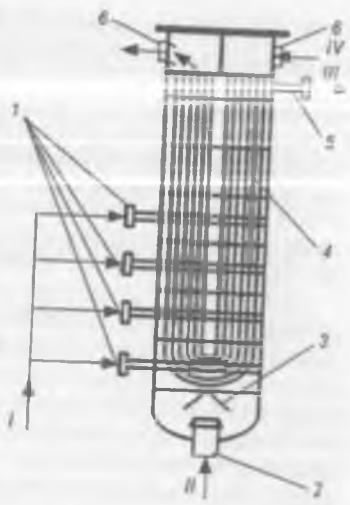
Технологию **фтористо-водородного алкилирования компании "*Philips Petroleum*"** отличают от описанной выше технологии иной способ [illegible] сырья, конструкция реактора, наличие блока ректификации. Технология компании "*Philips Petroleum*" — одна из популярных в мире, по ее лицензии построены и работают более 80 установок фтористо-водородного алкилирования.

Конструкция реактора фтористо-водородного алкилирования компании *UOP* изображена на рис. 6.13.

Реактор фтористо-водородного алкилирования компании [illegible] представляет собой секционированный U-образный теплообменник, по высоте которого расположены форсунки ввода сырья *1* в межтрубное пространство, в трубы *4* подают охлаждающую воду. Снизу через штуцер подают кислоту. Циркуляция кислоты происходит принудительно

Рис. 6.13. Реактор фтористо-водородного алкилирования компании UOP:

1 — форсунки ввода сырья; *2* — форсунка ввода кислоты; *3* — [illegible] *4* — [illegible] трубы; *5* — штуцер вывода продуктов реакции; *6* — устройство для ввода и вывода воды; *I* — сырьевая смесь изобутана с олефинами; *II* — кислота; *III* — продукты алкилирования; *IV* — [illegible] для охлаждения



под действием специального насоса. В результате применения насоса увеличено число фланцевых соединений на кислотных трубопроводах и сокращено до технологического минимума количество используемой кислоты.

Материальный баланс [% (мас.)] процесса фтористо-водородного алкилирования по технологии *UOP* представлен ниже:

Взято	
Бутан-бутиленовая фракция	67,0
Изобутановая фракция	33,0
Всего	100,00
Получено	
Алкилат	96,7
Пропан	1,5
н-Бутан	1,5
Полимеры	0,3
Всего	100,00

При эксплуатации установки получают алкилат с высокими октановыми характеристиками. Октановое число соответствует 97 по исследовательскому методу и 95 по моторному методу.

Сравнение технологий жидкокислотного алкилирования. В промышленности в качестве катализаторов рекомендовано применение концентрированной серной кислоты или жидкого безводного фтористого водорода. Обе кислоты токсичны и коррозионно агрессивны. Промышленных технологий с использованием гетерогенного катализатора в настоящий момент не разработано.

Качество продукции (октановое число алкилата) фтористо-водородного алкилирования несколько ниже (на 2–3 пункта), но капитальные и эксплуатационные затраты для процесса серно-кислотного алкилирования выше.

Необходимое для проведения процесса количество серной кислоты выше, чем фтористо-водородной. Для обеспечения процесса серно-кислотного алкилирования, в отличие от фтористо-водородного, требуется энергоемкое оборудование для компрессии газов в холодильном контуре и для перемешивания реакционной смеси. Фтористо-водородную кислоту легко регенерируют ректификацией непосредственно на установке при минимальных затратах, в то время как регенерация серной кислоты требует специальной установки.

С позиций охраны окружающей среды и безопасности ведения процесса фтористо-водородное алкилирование значительно уступает серно-кислотному, так как фтористый водород вещество первого класса опасности, а серная кислота — второго. Основное различие в степени потенциальной опасности технологий заключается в том, что при температуре окружающей среды серная кислота — жидкость, а фтористый водород при температуре 19 °С и выше — летучий газ.

6.4.1.3.3. ТЕХНОЛОГИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА ТВЕРДОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Технология алкилирования на твердом катализаторе испытана на ряде пилотных и опытно-промышленных установок. Основное преимущество технологии алкилирования на твердом катализаторе — это отсутствие жидкого токсичного катализатора, применение которого создает много проблем в сфере экологии и его утилизации.

Специалисты датской компании "*Haldor Topsoe*" разработали процесс алкилирования на твердом адсорбенте, пропитанном серной кислотой (рис. 6.14). Олефиновое сырье смешивают со свежим и циркулирующим изобутаном, смесь направляют в реактор. Олефины взаимодействуют с изобутаном и превращаются в алкилат на поверхности адсорбента, пропитанного серной кислотой. Следы растворенной кислоты, выводимые вместе с алкилатом, удаляют в сепараторе *2*. В колонне *3* продукты реакции разделяют на пропан, изобутан, *н*-бутан и алкилат. Адсорбент медленно циркулирует между реактором и регенератором, где восстанавливает свою активность.

Особенности конструкции реактора позволяют вводить в него свежий и выводить дезактивированную кислоту, обеспечивая непрерывную регенерацию катализатора в блоке *4*. Температура процесса составляет 0–20 °С, октановое число алкилата 95–98 пунктов по исследовательскому

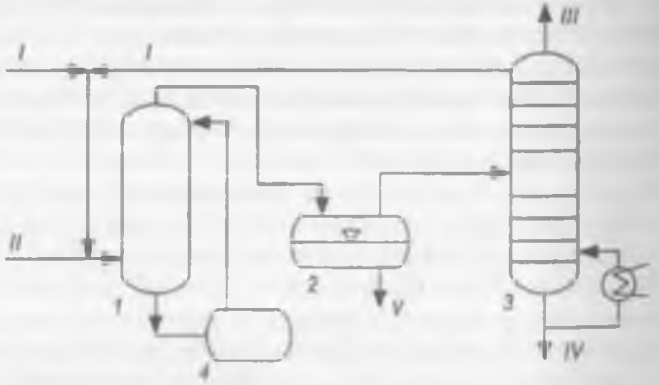


Рис. 6.14. Принципиальная схема технологии алкилирования на твердом адсорбенте, пропитанном серной кислотой

1 — реактор; *2* — сепаратор; *3* — ректификационная колонна; *4* — регенератор катализатора; *5* — пароподогреватель; *I* — изобутан; *II* — олефиновое сырье; *III* — пропан и *н*-бутан; *IV* — алкилат; *V* — кислота

и моторному методам. В ходе процесса не получают летучих кислотных продуктов; наблюдается низкий расход катализатора.

В компании *UOP* разработана и испытана в пилотных условиях технология алкилирования Alkilene на твердом катализаторе HAL-100. Катализатор HAL-100 обладает значительной кислотностью, что обеспечивает ему высокую активность и стабильность. Регенерация не требует отжига кокса.

На рис. 6.15 представлена принципиальная схема процесса Alkilene. Установка Alkilene состоит из трех отдельных блоков аппаратов: секций подготовки сырья *3*, реакторно-регенераторного блока *1* и *2* и ректификационной колонны *4*.

Секция подготовки сырья нужна для предотвращения дезактивации катализатора такими компонентами, как диолефины и соединения, содержащие серу, кислород и азот.

Сырье после секции *3* смешивают с рециркулирующим изобутаном и вводят в вертикальный стояк реактора *1*. Свежий реактивированный катализатор подают в нижнюю часть стояка, где он контактирует с сырьевой смесью, и далее их транспортируют совместно вверх по стояку, где и происходит реакция алкилирования. На выходе из стояка катализатор и углеводороды быстро разделяют в циклонах (на схеме не показаны), контролируя время контакта потока углеводородов с катализатором. Газопродуктовую смесь с верха реактора *1* направляют в колонну *4*, а катализатор поступает в реактиватор *2*, где его восстанавливают при низкой температуре потоком изобутана с водородом. Водород, подаваемый обычно с установки риформинга, насыщает продукты полимеризации на поверхности катализатора, что позволяет легко их удалять. Реактивированный катализатор под действием силы тяжести перемещается из реактиватора обратно в нижнюю часть стояка реактора, где снова начинается цикл реакции. Газопродуктовую смесь в колонне *4* разделяют на газ, *н*-бутан, изобутан и алкилат. Одним из преимуществ технологии Alkilene является то, что образующиеся в нем тяжелые углеводороды имеют значительно более низкую молекулярную массу и количество их невелико по сравнению с растворимым кислым маслом, которое получают в жидкокислотных системах алкилата. Бензиновый компонент готового продукта имеет ИОЧ 95–97, МОЧ 93–95.

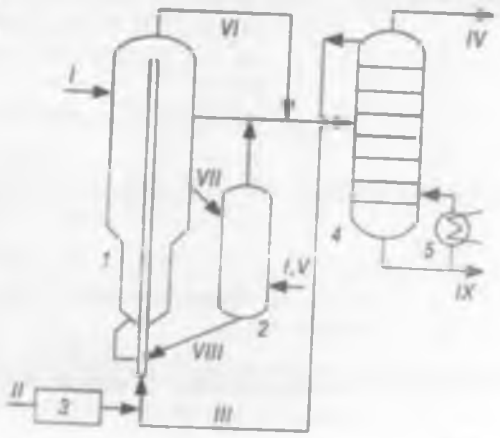


Рис. 6.15. Принципиальная схема технологии Alkilene:

1 — реактор; *2* — реактиватор; *3* — секция подготовки олефинового сырья; *4* — ректификационная колонна; *I* — изобутан; *II* — олефиновое сырье; *III* — рециркулирующий изобутан; *IV* — газ, включая *н*-бутан; *V* — водород; *VI* — газопродуктовая смесь; *VII* — дезактивированный катализатор; *VIII* — активированный катализатор; *IX* — алкилат

С позиций охраны окружающей среды и безопасности ведения процесса фтористо-водородное алкилирование значительно уступает серно-кислотному, так как фтористый водород вещество первого класса опасности, а серная кислота — второго. Основное различие уровня потенциальной опасности технологий заключается в том, что при температуре окружающей среды серная кислота — жидкость, а фтористый водород при температуре 19 °С и выше — летучий газ.

6.4.1.3.3. ТЕХНОЛОГИЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА ТВЕРДОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Технология алкилирования на твердом катализаторе испытана на ряде пилотных и опытно-промышленных установок. Основное преимущество технологии алкилирования на твердом катализаторе — это отсутствие жидкого токсичного катализатора, применение которого создает много проблем в сфере экологии и его утилизации.

Специалисты датской компании "*Haldor Topsoe*" разработали процесс алкилирования на твердом адсорбенте, пропитанном серной кислотой (рис. 6.14). Олефиновое сырье смешивают со свежим и циркулирующим изобутаном, смесь направляют в реактор. Олефины взаимодействуют с изобутаном и превращаются в алкилат на поверхности адсорбента, пропитанного серной кислотой. Следы растворенной кислоты, выводимые вместе с алкилатом, удаляют в сепараторе *2*. В колонне *3* продукты реакции разделяют на пропан, изобутан, *н*-бутан и алкилат. Адсорбентом ленно циркулирует между реактором и регенератором, где восстанавливает свою активность.

Особенности конструкции реактора позволяют вводить в него свежую и выводить дезактивированную кислоту, обеспечивая непрерывную регенерацию катализатора в блоке *4*. Температура процесса составляет 0–20 °С, октановое число алкилата 95–98 пунктов по исследовательскому

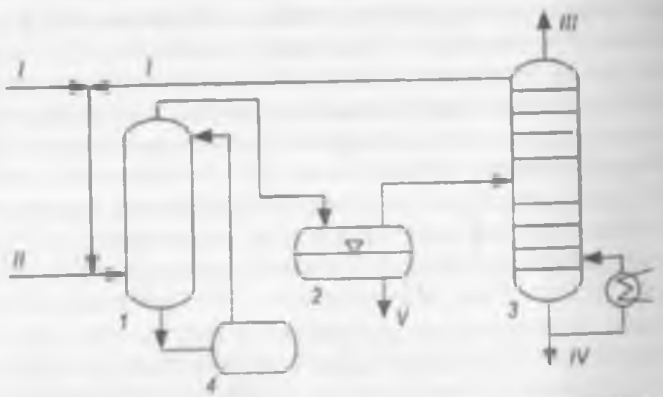


Рис. 6.14. Принципиальная схема технологии алкилирования на твердом адсорбенте, пропитанном серной кислотой

1 — реактор; *2* — сепаратор; *3* — ректификационная колонна; *4* — регенератор катализатора; *5* — пароподогреватель; *I* — изобутан; *II* — олефиновое сырье; *III* — пропан и *н*-бутан; *IV* — алкилат; *V* — кислота

и моторному методам. В ходе процесса не получают летучих кислотных продуктов; наблюдается низкий расход катализатора.

В компании *UOP* разработана и испытана в пилотных условиях технология алкилирования Alkilene на твердом катализаторе HAL-100. Катализатор HAL-100 обладает значительной кислотностью, что обеспечивает ему высокую активность и стабильность. Регенерация не требует отжига кокса.

На рис. 6.15 представлена принципиальная схема процесса Alkilene. Установка Alkilene состоит из трех отдельных блоков аппаратов: секций подготовки сырья *3*, реакторно-регенераторного блока *1* и *2* и ректификационной колонны *4*.

Секция подготовки сырья нужна для предотвращения дезактивации катализатора такими компонентами, как диолефины и соединения, содержащие серу, кислород и азот.

Сырье после секции *3* смешивают с рециркулирующим изобутаном и вводят в вертикальный стояк реактора *1*. Свежий реактивированный катализатор подают в нижнюю часть стояка, где он контактирует с сырьевой смесью, и далее их транспортируют совместно вверх по стояку, где и происходит реакция алкилирования. На выходе из стояка катализатор и углеводороды быстро разделяют в циклонах (на схеме не показаны), контролируя время контакта потока углеводородов с катализатором. Газопродуктовую смесь с верха реактора *1* направляют в колонну *4*, а катализатор поступает в реактиватор *2*, где его восстанавливают при низкой температуре потоком изобутана с водородом. Водород, подаваемый обычно с установки риформинга, насыщает продукты полимеризации на поверхности катализатора, что позволяет легко их удалять. Реактивированный катализатор под действием силы тяжести перемещается из реактиватора обратно в нижнюю часть стояка реактора, где снова начинается цикл реакции. Газопродуктовую смесь в колонне *4* разделяют на газ, *н*-бутан, изобутан и алкилат. Одним из преимуществ технологии Alkilene является то, что образующиеся в нем тяжелые углеводороды имеют значительно более низкую молекулярную массу и количество их невелико по сравнению с растворимым кислым маслом, которое получают в жидкокислотных системах алкилата. Бензиновый компонент готового продукта имеет ИОЧ 95–97, МОЧ 93–95.

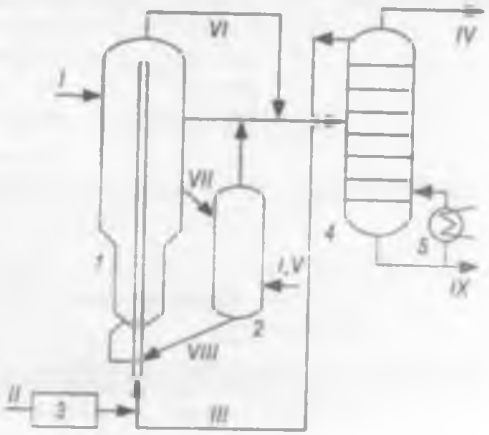


Рис. 6.15. Принципиальная схема технологии Alkilene:

1 — реактор; *2* — реактиватор; *3* — секция подготовки олефинового сырья; *4* — ректификационная колонна; *I* — изобутан; *II* — олефиновое сырье; *III* — рециркулирующий изобутан; *IV* — газ, включая *н*-бутан; *V* — водород; *VI* — газопродуктовая смесь; *VII* — дезактивированный катализатор; *VIII* — активированный катализатор; *IX* — алкилат

Компания "*Lummus Global*" разработала технологию твердокисл алкилирования Alkyclean на цеолитном катализаторе Albemarle Ca Процесс опробован на пилотной установке при температуре 50–5 отношение изобутан : олефины составляет 8 : 15.

В ИНХС АН РФ разработана технология алкилирования на цеолитном катализаторе, которая апробирована на опытно-пром ной установке. Процесс ведут в стационарном слое цеолитного к тора (РЗЭ-Са-Н-У) при средней температуре 40–100 °С и давлени 1,7 МПа, что обеспечивает жидкофазное состояние изобутана. Во ление активности катализатора осуществляют регенерацией во в том же реакторе. Объемная скорость подачи сырья составляет 0 Октановое число алкилбензина составляет 96–98 по исследова методу. Расход катализатора 0,2–0,3 кг/т алкилбензина. Время р катализатора без регенерации — до 40 ч.

Основное преимущество этой технологии — организация ин ной подачи парожидкостной смеси сырья в пленочном ("структур ном") режиме. В реакторе идут процессы в трехфазном слое. Т пленочной фазы сырья, контактирующей с поверхностью гетер катализатора, составляет 50–1000 нм.

На рис. 6.16 изображена принципиальная схема описанной вы нологии алкилирования на цеолитном катализаторе. В схеме реа когда в одном реакторе идет алкилирование, в другом проводит ин новительную регенерацию катализатора водородом. Олефиновое

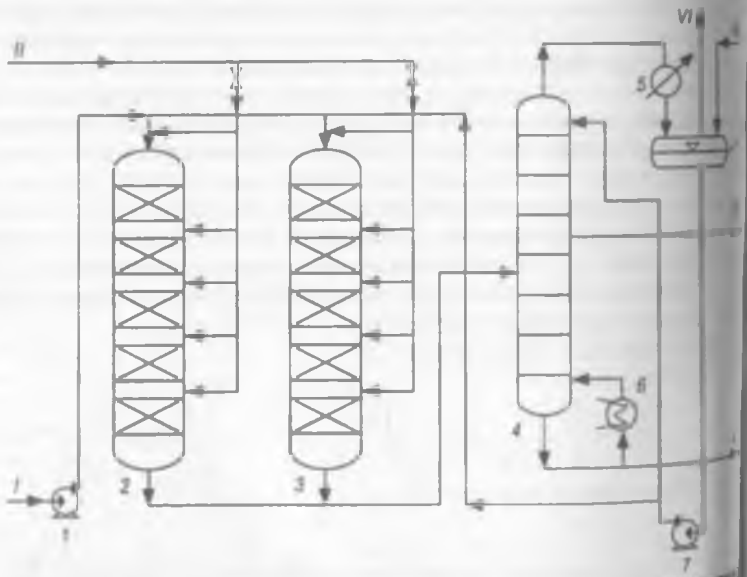


Рис. 6.16. Принципиальная схема технологии алкилирования на цеолит катализаторе:

1, *7* — насосы; *2*, *3* — реакторы; *4* — ректификационная колонна; *5* — холодиль *6* — подогреватель; *7* — сепаратор; *I* — олефиновое сырье; *II* — водород; *III* — и бутан; *IV* — *н*-бутан; *V* — алкилат; *VI* — углеводородный газ

смешивают с изобутаном и направляют в реактор *2*, где происходит процесс алкилирования. Далее газопродуктовая смесь поступает в ректификационную колонну *4*, где ее разделяют на алкилат, *н*-бутан, изобутан и углеводородный газ. Затем из алкилата выделяют алкилбензин. Оставшийся тяжелый алкилат представляет собой дизельную фракцию.

6.4.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Полимеризацией принято называть реакцию образования высокомолекулярных веществ путем соединения молекул низкомолекулярных соединений без выделения побочных продуктов. В нефтепереработке применяют несколько технологий таких процессов: полимеризации (или олигомеризации — для получения продуктов с невысокой молекулярной массой за счет конденсации не более 2–4 молекул сырья) пропилена и бутиленов в высокооктановые компоненты бензина; полимеризации этилена в полиэтилен и пропилена в полипропилен. Последние две формально относят к нефтехимическим, но их присутствие на НПЗ весьма целесообразно при наличии установки пиролиза, а производство полипропилена — при наличии процесса каталитического крекинга. Кроме того, в последнее время в мире наблюдается устойчивая тенденция к созданию совместных комплексов процессов нефтепереработки и нефтехимии.

6.4.2.1. ТЕХНОЛОГИЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Назначение процесса — получение из олефинов полимербензина — высокооктанового компонента товарных автобензинов.

В основе процесса лежит реакция полимеризации олефинов пропилена и бутиленов, которую ограничивают получением жидких продуктов (до углеводородов C_{12}). Ограниченную реакцию полимеризации с получением жидких продуктов сравнительно небольшой молекулярной массы называют олигомеризацией, а получаемые при этом продукты — олигомерами. Получаемые олигомеры (димеры, тримеры и тетрамеры) используют в качестве компонентов автомобильных бензинов или сырья для производства присадок к маслам и синтетических моющих средств.

Процесс протекает по карбоний-ионному механизму, который может быть описан следующим образом (на примере пропилена):

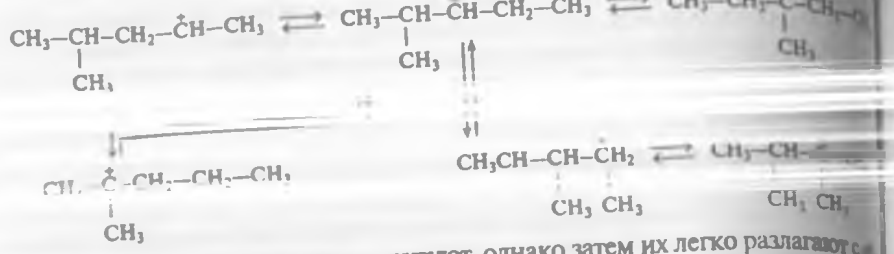
1) протонирование алкена на катализаторе:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + HA \longrightarrow (CH_3\overset{+}{C}HCH_3)A^-$$

2) присоединение иона к одной или нескольким молекулам алкена с образованием гексильного иона или ионов C_9 и C_{12}:

$$CH_3{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$$

3) изомеризация ионов — превращение вторичных карбокатионов в более устойчивые третичные:



Ионы C_9 и C_{12} также изомеризуют, однако затем их легко разлагают с об-
разованием продуктов, в которых число углеродных атомов не кратно тре
4) передача протона от карбокатиона катализатору или исходно
алкену.

Сырье, катализаторы, режим, продукты. Сырье установки — проп
пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции. Обычно присутств
в сырье компонентов более легких, чем пропилен, нежелательно, так к
этилен в условиях полимеризации пропилена практически не участв
в реакции полимеризации. Присутствие более тяжелых компонентов, чем
пропилен, не влияет на технологию, а лишь усложняет состав продукт

На установках производства полимербензина (олигомеризации пр
пилена и бутилена) в качестве катализаторов применяют:

— твердую фосфорную кислоту (готовят пропиткой порошка кис
гура раствором ортофосфорной кислоты, она содержит 59–62 % свобо
ного P_2O_5);

— жидкую фосфорную кислоту на кварце (представляет собой квар
вый песок, на который нанесена пленка кислоты).

Температура процесса не должна быть слишком низкой, так как у
при 130 °С вместо полимеризации будет происходить образова
фосфорно-кислых эфиров. Чрезмерное повышение температуры приво
к распаду полимерных карбокатионов, а также к протеканию реак
сопряженной полимеризции, в которых наряду с алкенами получ
алкадиены. Полимеризация алкадиенов дезактивирует катализ
Оптимальной считают температур от 160 до 230 °С.

Повышение давления способствует удержанию в жидкой фазе п
дуктов олигомеризации. В ходе процесса оно составляет 3,5–8,5 МПа

Получаемый на установке полимербензин содержит 93–95 % (мас.) о
финов, имеет высокое октановое число (МОЧ 96–97) и низкую хи
ческую стабильность.

В последние годы разработан процесс олигомеризации в присутс
катализатора на основе высококремнеземного цеолита в водородной ф
ме с добавлением металлического промотора. Типичные условия про
са: температура 320–450 °С, давление 1,5–2,0 МПа.

Конверсия олефинов составляет от 90 до 98 % (мас.). Выход жид
продукта достигает 100–120 % (мас.) на исходные олефины.

Технологическая схема. Так как основной продукт полимеризации
олефины (до 70–95 %), процесс полимеризации для выпуска вы
октанового компонента бензина считают неперспективным, поск
ку введены жесткие ограничения на содержание олефинов в бен

Новые установки сегодня не строят, а существующие закрывают или перепрофилируют.

Технология предусматривает использование двух попеременно ра-
[illegible] реакторов (межрегенерационный [illegible] регенерации.
Принципиальная технологическая схема процесса получения полимер-
бензина приведена на рис. 6.17 (Показан один реактор).

Сырье (пропан-пропиленовая фракция) нагревают в теплообменнике *2*, подогревателе *3* и подают в реактор полимеризации *4*. Продукты из реактора *4* охлаждают в теплообменнике *2* и холодильнике *5* и направляют в колонну *6*, в которой отработанную пропан-пропиленовую фракцию частично используют как хладоагент в реакторе *4*. Нижний продукт колонны *6* представляет собой полимербензин, который выводят с установки, если установка работает в режиме получения автомобильного бензина. При выработке нефтехимического сырья полимербензин в колоннах *11* и *12* разделяют на узкие фракции: димеры, тримеры и тетрамеры.

Процесс полимеризации протекает с выделением теплоты (примерно 250 МДж/кг полимера), в результате чего в реакторе происходит повышение температуры. При температурах выше 230 °С выход целевого продукта падает, получают значительное количество высших полимеров, которые на поверхности катализатора образуют смолистые отложения, отравляя его. Таким образом, для поддержания равномерной температуры в пределах заданных величин реактор необходимо охлаждать. В данной схеме

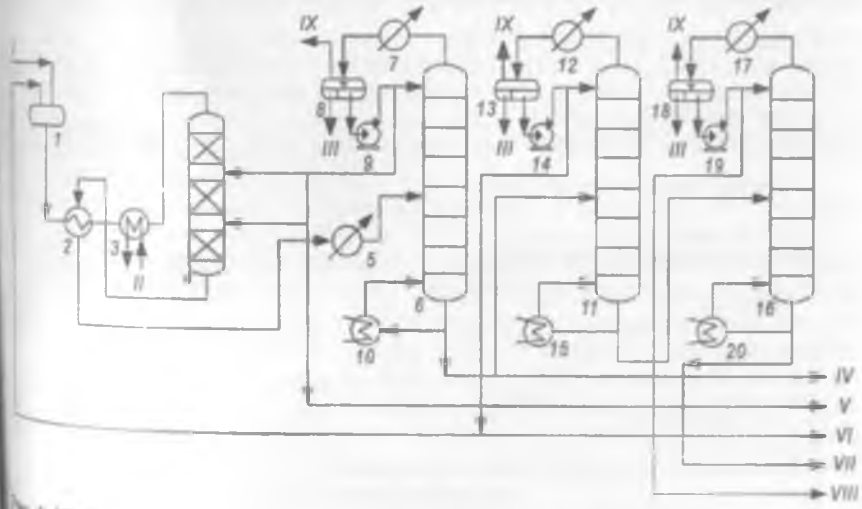


Рис. 6.17. Принципиальная схема установки получения полимербензина:

1, 8, 13, 18 — емкости; *2* — теплообменник; *3, 10, 15, 20* — подогреватели; *4* — реактор; *5* — холодильник; *6, 11, 16* — колонны; *7, 12, 17* — конденсаторы-холодильники; *9, 14, 19* — насосы; *I* — сырье; *II* — пар; *III* — вода; *IV* — полимербензин; *V* — отработанная пропан-пропиленовая фракция; *VI* — фракция н.к. — 175 °С (димеры и тримеры); *VII* — фракция > 260 °С; *VIII* — фракция 175–260 °С (тетрамеры); *IX* — углеводородный газ

система охлаждения реактора решена чрезвычайно просто. В средн[illegible] часть реактора подают некоторое дополнительное количество холод[illegible] отработанной ППФ, что не только обеспечивает регулирование темпе[illegible] [illegible]

В реактор по ходу процесса [illegible] с таким расчетом, чтобы парциальное давление паров воды в сырье [illegible] [illegible] давлению паров воды над поверхностью [illegible] ра. В случае несоответствия происходит либо [illegible] либо снижение концентрации кислоты вследствие разбавления ее водой. И то и другое нежелательно. Воду вводят либо дозированно, подкачивают ее в сырье, либо предварительно насыщая ею сырье (например, произво[illegible] водную промывку сырья перед реакцией), либо в виде пара.

К преимуществам данного катализатора (фосфорной кислоты) мож[illegible] отнести простоту его подготовки, осуществляемой непосредственн[illegible] на установке. Катализатор легко регенерируют: достаточно промыт[illegible] и пропарить песок и снова залить его необходимым количеством фосфо[illegible]ной кислоты. Средний расход катализатора — менее 0,1% (мас.). Добавле[illegible]ние небольшого количества — 5–8 % (мас.) серной кислоты повыша[illegible] каталитическую активность фосфорной кислоты, снижает ее расход, улучшает качество образуемого полимера. В данном случае серна[illegible] кислота по отношению к фосфорной кислоте является сокатализатором, повышающим его эффективность.

Технологические и расходные показатели, а также приблизительный ***материальный баланс*** [% (мас.)] процессов полимеризации в режиме [illegible]чения полимербензина (I) и сырья для нефтехимии (II)] представлены ниже:

Технологический режим	
Температура в реакторе, °С	180–230
Давление в реакторе, МПа	7,5–8,5
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1–4
Расход катализатора, % (мас.)	0,09–0,20

Материальный баланс [% (*мас.*)]	I	II
Поступило		
Пропан-пропиленовая фракция	100,0	100,0
Всего	100,0	100,0
Получено *		
Полимербензин (фр. н.к. — 205 °С)	32,4	—
Димеры (фр. н.к. — 125 °С)	—	5,1
Тримеры (фр. н.к. — 125–175 °С	—	9,4
Тетрамеры (фр. н.к. — 175–260 °С	—	19,2
Остаток выше 205 °С	3,6	[illegible]
То же, выше 260 °С	—	2,[illegible]
Отработанная пропан-пропиленовая фракция	64,0	64,[illegible]
Всего	100,0	100,[illegible]

* Выход углеводородного газа не учитывался.

Разработанные ранее другие технологии процесса олигомериза[illegible] (Полинафта, Димерсол и др.) потеряли сегодня свою актуальн[illegible] для производства высокооктановых бензинов.

6.4.2.2. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА

Современное мировое производство полиолефинов, особенно по[illegible]лена и полипропилена, развивается высокими темпами, что свя[illegible] [illegible] время промышленность производит полиэтилен высокого давления (ПВД) или низкой плотности (ПНП); низкого давления (ПНД) или высокой плотности (ПВП) и линейный полиэтилен высокого давления (ЛПВД) или низкой плотности (ЛПНП). Следует отметить, что ПВП обладает высоким уровнем значений показателей физико-химических свойств — разрывной прочностью, термостойкостью, химической стойкостью, прозрачностью, газонепроницаемостью и др., ПНП — более мягкий и эластичный материал.

По объемам производства полиэтилен занимает первое место в мире среди всех полимеров.

До 1954 г. выпускали только ПНП при температурах до 180 °С и давлении до 150 МПа. Открытые в середине прошлого века катализаторы Циглера–Натта на основе переходных металлов позволили получать ПВП, которые появились в начале 1960-х гг. после разработки компанией "*Phillips*" процесса проведении реакции в особом реакторе при 2–3 МПа и температуре 65–110 °С. Технологии газофазной полимеризации на однокомпонентных силикатных катализаторах успешно развивались фирмой "*Union Carbide*". В 70-е гг. XX в. было освоено производство так называемых "бимодальных" смол, представляющих собой линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПНП), который занимает сегодня уже около 24 % рынка (ПЭВП — 44 %, а ПЭНП — 32 %). Технология его производства состоит в целенаправленном получении в первом реакторе двух групп макромолекул: длинно- и короткоцепочечных. Затем во втором реакторе сомономер прививают к высокомолекулярной части полимера, что существенно повышает стойкость полимера к растрескиванию. Поэтому свойства ЛПНП (плотность 0,915–0,935 г/см^3) являются промежуточными между свойствами ПВП и ПНП.

Дальнейшее развитие процесса привело к созданию технологий, позволяющих производить ПВП и ЛПНП в одном реакторе.

Сырье, катализаторы. Основной компонент сырья процесса полимеризации — этилен. Его выделяют из технологических газов, получаемых при термических и термокаталитических процессах нефтепереработки. Причем в процессе пиролиза газообразных и жидких углеводородов этилен служит целевым продуктом. Выделение осуществляют на конденсационных или абсорбционных газофракционирующих установках. Этилен после фильтрации компримируют и подают в реакционную зону. В состав сырья вводят сополимеры гексен-1 и бутен-1. Перед реакцией сырье смешивают с небольшим количеством водорода.

Катализатор процесса состоит из носителя, пропитанного солями титана, сокатализаторов (один из них — смесь двух алкилалюминиевых соединений, а второй — вазелиновый раствор). Введение небольшого количества чистого пропана также повышает активность каталитической системы.

Технологическая схема. Промышленные технологии производства полиэтилена основаны на проведении процесса при высоком давлении, либо в массе, либо в суспензионной среде, либо в газовой фазе, либо [illegible] С точки зрения безопасности ведения процесса [illegible] процессу, так как он не требует растворителя.

Высокоэффективный катализатор полностью "[illegible]" в процессе, поэтому отпадает необходимость в промывке и сушке полимера. Наиболее рентабельными зарекомендовали себя технологии с "переключаемым" режимом работы, позволяющим производить как ПВП так и ЛПНП на совместной основе.

Принципиальная блок-схема современной технологии газофазного процесса полимеризации с получением полиэтилена приведена на рис. 6.18. Использование на установке технологии с режимом "переключения" обеспечивает производство широкого ассортимента продукции — ЛПНП и ПВП в гранулированном виде. Это производство включает такие секции, как: очистка сырья; приготовление и активирование катализатора и сокатализаторов; полимеризация и дегазация полимера; регенерация и рециркуляция непрореагировавших мономеров; выде-

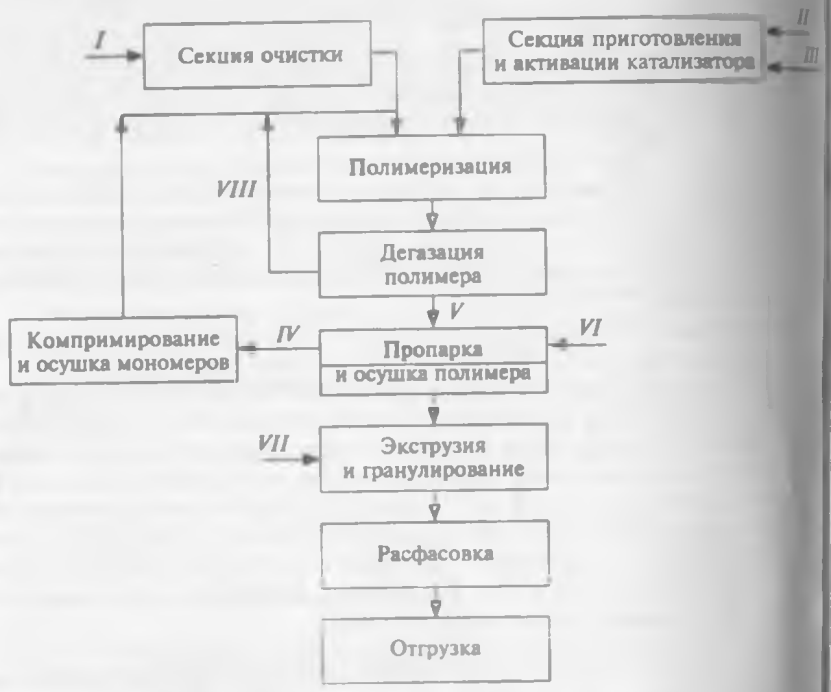


Рис. 6.18. Принципиальная блок-схема технологии производства полиэтилена:

I — сырье; *II* — компоненты катализатора; *III* — пропан; *IV* — газ; *V* — полимер; *VI* — вода; *VII* — твердые и жидкие добавки; *VIII* — рециркулирующие мономеры

[illegible]ение полимера обработкой паром и его сушка; добавление присадок, экструзия и гранулирование полиэтилена; гомогенизация и фасовка продукции; объекты общезаводского хозяйства.

[illegible] связи с высокой чувствительностью катализаторов полимеризации [illegible] потоки сомономеров бутена-1 и гексена-1 [illegible] проходит перед подачей в реактор стадии осушки от фазовой воды [illegible]тоне, удаления примесей *н*-бутана и бутена-2 в отпарной колонне и защитные слои для удаления следов воды. Пропан перед подачей на полимеризацию сначала очищают от следов COS на стационарном слое катализатора. Далее, после смешения с водородом, его подвергают каталитическому гидрированию для удаления остатков олефинов. И затем, после отделения от пропана углеводородов C_4+ и удаления на защитных слоях примесей влаги и кислорода, пропан направляют в секцию активации катализатора.

Тяжелый сомономер гексен-1, поступающий как из сырьевого парка, так и рециркулирующий из узла отпарки, направляют через коагулятор, отделяющий фазовую воду, на очистку от следов ацетиленовых соединений и COS на слое катализатора и затем на окончательную осушку на молекулярных ситах. Подготовленный сомономер поступает далее из сырьевой емкости на полимеризацию.

В секции очистки сырья этилен освобождают от нежелательных примесей.

В секции приготовления и активирования катализатора вводят компоненты каталитической системы, проводят смешение, осушку и активирование пропаном.

Реакцию полимеризации проводят в двух последовательно расположенных, вертикальных газофазных реакторах. Внутри каждого из них расположен слой полимера во взвешенном состоянии, который поддерживают напором реакционного газа, подаваемого под решетку в низ реактора. Теплоту реакции снимают как регулированием температуры сырьевого потока, так и охлаждением циркулирующего этилена.

Параметры режима полимеризации в обоих реакторах примерно одинаковы, за исключением состава сырья (реакционного газа), который задают исходя из требований к качеству производимой продукции. Давление составляет 2,0 МПа, а температура 90–100 °С при получении ПВП и ЛПНП. В случае получения ПНП давление составляет 100–300 МПа, а температура — 100–300 °С. Поток активированного катализатора подают в первый реактор полимеризации, где его диспергируют во взвешенном реакционном слое. Этилен, водород и, при необходимости, сомономеры закачивают в требуемом соотношении в оба реактора. Полимер непрерывно отбирают из нижней части реакторов.

После дегазации фильтрованием и отпариванием порошок полимера идет на дезактивацию остаточного катализатора и удаление мономеров [illegible] 2 % (мас.)], а затем — на осушку в замкнутой системе циркулирующего азота.

Полученный порошок затем по "белой" (для натуральных марок полиэтилена) или "черной" (для трубных марок) пневматической

транспортной линии направляют на введение добавок (жидких — для первой и саженаполненных — для второй), экструдирование, гранулирование и затаривание. Катализатор подают в количестве 0,3 % (мас.).

Материальный баланс [% (мас.)] описанной выше технологической установки приведен ниже:

Взято	
Этилен, 99,9 %	96,2
Гексен-1	0,9
Бутен-1	2,3
Водород	0,1
Добавки экструзии	0,5
Всего	100,0
Получено	
Полиэтилен	97,8
Непревращенные мономеры	2,0
Полимерные отходы (некондиционный полиэтилен)	0,1
Потери	0,1
Всего	100,0

Ведущие мировые компании по производству полиэтилена — "*Basell*", "*Unipol*" и "*Ineos*" (ранее *BP*).

Перспективы развития. Последние инновационные технологии в производстве полиэтилена связаны с разработкой в 90-х годах XX в. металлоценовых (мц) катализаторов, которые существенно активируют каталитические системы Циглера–Натта, катализаторы на основе оксида хрома и позволяют регулировать свойства получаемого полиэтилена. Так, полученные на основе мц-полиэтилена пленки существенно превосходят пленки из ЛПНП по стойкости к проколу и прочности на растяжение, по газопроницаемости и низкотемпературной устойчивости. При этом следует отметить и ряд существующих недостатков мц-полиэтилена: низкую способность к переработке и прозрачность, а также высокую цену металлоценовых катализаторов. Лидеры в этих технологических разработках — компании "*Exxon Chemical*" и "*Dow Chemical*".

6.4.2.3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА

Полипропилен производят методом анионной полимеризации в углеводородной среде на каталитическом комплексе, состоящем из алкилов алюминия и хлоридов титана. Технология его получения в основном аналогична технологии производства полиэтилена высокой плотности.

Сырье, катализаторы. В качестве сырья процесса используют пропилен чистотой не менее 99,6 % (мас.) с установок по производству этилена (термический или каталитический пиролизы, дегидрирование алканов и др.). Он требует глубокого обезвоживания (в коагуляторе и затем на цеолитах), очистки от следов COS на неподвижном слое катализатора. Очищенный на фильтрах водород с установки КЦА компримируют и подают в зону реакции.

При производстве статистических и гетерофазных сополимеров в сырьевую смесь добавляют либо этилен, либо бутен-1.

Особенностью процесса полимеризации пропилена является использование в качестве катализатора мелкодисперсного трихлорида титана на магниевом носителе $MgCl_2$ вместо тетрахлорида. Это позволяет увеличить выход целевого изотактического полипропилена и снизить выход побочного продукта — атактического полипропилена. Другая особенность — использование в качестве второго компонента каталитического комплекса диэтилалюминийхлорида, позволяющего эффективнее отмывать полипропилен от продуктов разложения этого комплекса. Кроме того, каталитическая система процесса полимеризации пропилена "работает" только в отсутствие даже следов влаги, спирта и кислорода. Поэтому процесс ведут в среде инертного газа (например, азота). Современные катализаторы процесса — катализаторы Циглера–Натта — используют в виде пасты — смеси парафинового масла и консистентной смазки (жира) с распределенными в ней частицами твердого катализатора определенной дисперсности. Катализаторная паста, сокатализатор и донор (стереорегулирующая добавка) поступают в специальный узел смешения для получения при 10 °С каталитического комплекса.

Процесс полимеризации пропилена сопровождает меньший экзотермический эффект (примерно 14 ккал/моль), чем процесс полимеризации этилена. Полипропилен имеет и меньшую адгезию к металлической поверхности реактора-полимеризатора, чем полиэтилен. Это дает возможность отвода теплоты от реактора (например, через рубашку или конденсацией паров пропилена в выносном конденсаторе с возвращением конденсата в зону реакции).

Технологическая схема. Основные стадии жидкофазной технологии — предполимеризация, затем — завершение процесса полимеризации, разложение каталитического комплекса, отмывка и сушка полимера (рис. 6.19).

На стадии предполимеризации каталитический комплекс инжектируют в течение 10 мин в небольшой поток пропилена, поступающий в малый реактор при температуре 20 °С и давлении 3,5 МПа. Предполимеризация способствует формированию полимерной защитной пленки вокруг частиц катализатора перед основным реактором.

На современных установках полимеризации пропилена параллельно работают, как правило, два реакционных узла. Один узел — это узел жидкофазной полимеризации с получением гомополимеров, другой — газофазной полимеризации для получения статистических сополимеров или гомополимерной составляющей ударопрочных сополимеров. На последовательных петлевых реактора узла жидкофазной полимеризации имеют одинаковые объем и параметры режима работы (давление 3,3–4,6 МПа, температура 70–73 °С, время реакции 0,5–1,0 ч). Расход подаваемого в каждый реактор пропилена регулируют в зависимости от плотности в них реакционной массы. Подаваемый водород, воздействуя на длину полимерных цепей, служит регулятором вязкости полимера. Циркуляцию суспензии [с содержанием твердой фазы до 50 % (мас.)] в трубах реакторов осуществляют с помощью осевых насосов. Суспензию из 1-го реактора по трубопроводу подают во 2-й реактор, а затем — на 1-ю ступень (высокого давления) узла дегазации.

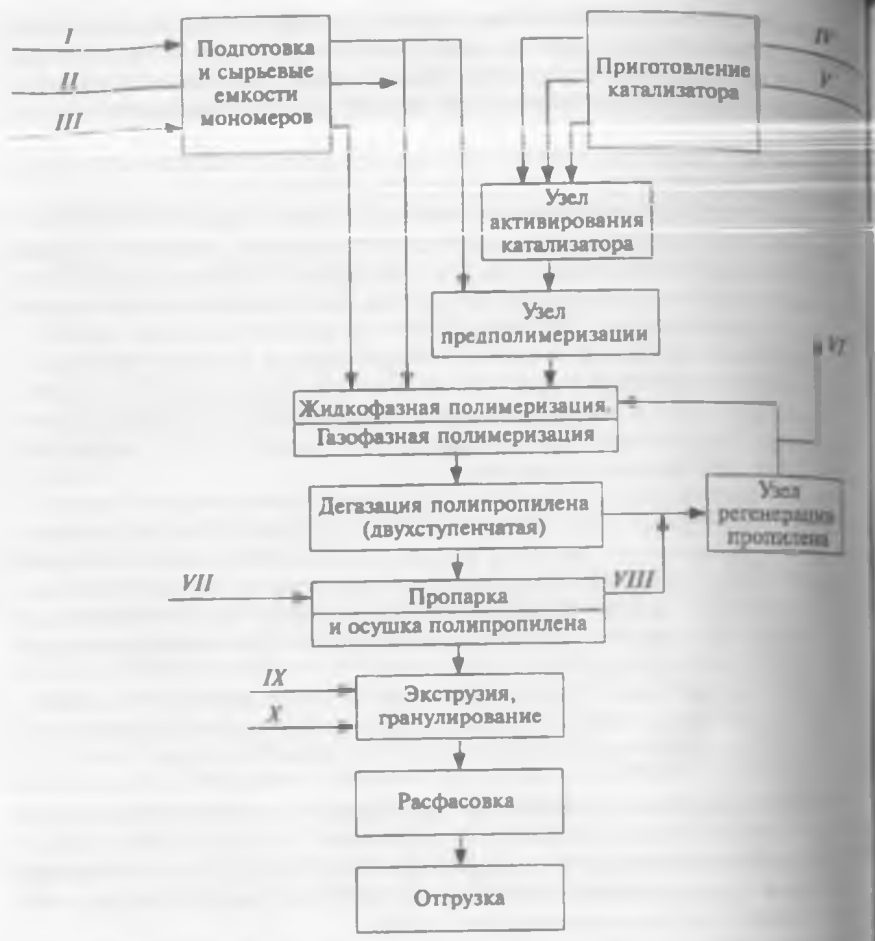


Рис. 6.19. Принципиальная блок-схема технологии производства полипропилена:

I — пропилен; *II* — водород; *III* — этилен; *IV* — катализатор; *V* — сокатализатор; *VI* — [illegible] на факел; *VII* — водяной пар; *VIII* — остаточный газ; *IX* — твердые добавки; *X* — жидкие добав[illegible]

Поглощенные углеводороды (мономеры) выделяют из реакцио[illegible] суспензии после 2-го реактора (в ней содержится до 47 % жидкой про[illegible] пропиленовой фракции) путем двухступенчатой дегазации. Сначал[illegible] в сепараторе высокого давления (дросселирование с 3,4 до 1,8 МПа) от[illegible]ляют унесенный углеводородный газ, а в сепараторе низкого давления [illegible] растворенный газ. Порошок полимера после этого проходит дальнейш[illegible] дезактивацию катализатора и продукта с удалением растворенных мо[illegible]меров. В случае производства ударопрочных гетерофазных сополим[illegible] к порошку полипропилена после 1-й ступени дегазации добавляют э[illegible]ленпропиленовую смесь и направляют на узел газофазной полимер[illegible]ции в вертикальный реактор с псевдоожиженным слоем катализ[illegible]

Выгрузку продукта (статистического сополимера) осуществляют с низа реактора и подают на 2-ю ступень дегазации. Выделенный при дегазации пропилен после промывки и конденсации возвращают в процесс.

После пропарки и осушки полимер направляют пневмотранспортом на экструзию, которая включает стадии плавления, гомогенизации, жгутинирования, фильтрации и грануляции, а затем после осушки и перемешивания — в узлы затаривания в мешки, автомобильные и железнодорожные цистерны.

Ведущими компаниями по производству полипропилена являются: "*Basell*" (жидкофазная технология), "*Dow*" (газофазная технология Unipol PP), "*Ineos*" (газофазная технология Innovene PP) и "*Novolene*" (газофазная технология BASF).

Материальный баланс [% (мас.)] технологии производства полипропилена представлен ниже:

Взято	
Пропилен (99,8 %)	96,8
Этилен	3,0
Водород (99,9 %)	0,01
Добавки экструзии	0,2
Всего	100,01
Получено	
Полипропилен	96,6
Непревращенные мономеры (возврат в процесс)	3,1
Полимерные отходы	0,2
Потери (в том числе сдувки на факел)	0,11
Всего	100,01

6.4.3. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ *н*-БУТАНА

Назначение процесса — получение изобутана, являющегося основным компонентом сырья установки алкилирования и производства МТБЭ (ЭТБЭ) после дегидрирования изобутана до изобутилена.

Основные параметры технологии процесса изомеризации фракции C_5–C_6 (раздел 4.3) применяют и для данного процесса, за исключением некоторых особенностей.

Низкотемпературная изомеризация *н*-C_4H_{10} протекает на катализаторе, содержащем платину, при температуре 120–160 °С.

В настоящее время в мире наиболее популярны технологии компаний UOP и "*Lummus Crest*". На рис. 6.20 показана принципиальная схема процесса низкотемпературной изомеризации *н*-бутана. Получают изобутан высокой чистоты 99 % (мас.).

Исходную бутановую фракцию подают в колонну *1*. Отводимый сбоку от колонны *н*-бутан осушают и затем очищают в адсорбере *2*, смешивают с водородом, нагревают и подают сверху в реактор *3* на неподвижный слой катализатора. Продукты реакции перекачивают через серию теплообменников (на схеме не показаны), в которых они отдают теплоту исходному сырью и поступают в стабилизационную колонну *4*. Продукты реакции, содержащие равновесную смесь *изо*- и *н*-бутана, направляют в изобутановую колонну *1* для выделения изобутана и непревращенного *н*-бутана,

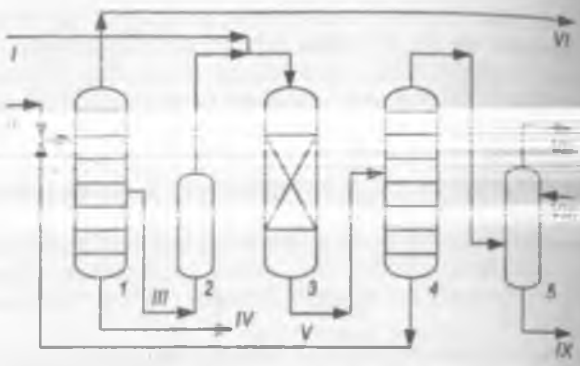


Рисунок 6.20. Принципиальная схема процесса изомеризации *н*-бутана:

1 — изобутановая колонна; *2* — адсорбер; *3* — реактор; *4* — стабилизационная колонна; *5* — скруббер; *I* — водород; *II* — бутановая фракция; *III* — *н*-бутан; *IV* — вывод углеводородов C_5; *V* — рецикл; *VI* — изобутан; *VII* — топливный газ; *VIII* — каустическая сода; *IX* — отработанная каустическая сода

используемого в качестве рецикла. Отходящий из колонны *4* газ ч скруббер *5*, предназначенный для щелочной промывки, направлен нию топливного газа.

На установке используют систему разделения продуктов, позволяю существенно уменьшить размеры изобутановой колонны. По данной нологии работает ряд установок, одна из них — в ОАО "Рязанская НП

6.4.4. ПРОИЗВОДСТВО ОКСИГЕНАТОВ — ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК К БЕНЗИНУ

Оксигенаты — кислородсодержащие соединения (*от лат.* oxygen кислород), которые сегодня служат основной альтернативой метал нническим и ароматическим высокооктановым компонентам автомоби ных бензинов. На практике используют этанол, МТБЭ, ЭТБЭ, ме и МТАЭ (табл. 6.6). Введение оксигенатов в бензин позволяет повы октановое число товарного топлива, увеличить концентрацию кислор снизить теплоту сгорания топливно-воздушной смеси, сократить ра нефти на производство бензина.

Этанол C_2H_5OH (биоэтанол) — одна из наиболее популярны родсодержащих добавок к автомобильным бензинам. Повышение кон трации кислорода в сжигаемом автомобильном топливе за счет способствует более полному его сгоранию в двигателе и тем самым жению количества выбрасываемого и загрязняющего атмосфер углерода CO (раздел 8.2.3). Сжигание этанола, имеющего высокое новое число смешения, в составе автомобильных бензинов не вы образования канцерогенных веществ (в отличие от ароматических понентов) и вредного нагарообразования в двигателе. Недостатки нения этанола связаны в основном с его высокой гигроскопичн

Показатель	Базовый бензин	Метанол	Этанол	Изопропанол*	*н*-Бутанол*	Изобутанол*	*втор*-Бутанол*	*трет*-Бутанол*	Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ)	Метил-*трет*-амиловый эфир (МТАЭ)	Этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ)	Диизопропиловый эфир (ДИПЭ)
Плотность при 20 °С, кг/м³	700...780	791,4	789,3	789	810	802	806	787,7	746	770	743	726
Октановое число:												
по моторному методу	75...85	94	92	95	94	96	98	95	102	99	103	100
по исследовательскому методу	75...95	111	108	117	99,6	108	110	106	118	112	116	110
Температура, °С:												
кипения	35...205	64,7	78,4	82,4	117,5	108,1	99,5	82,5	55,2	86,3	93	68
застывания	−60...−80	−93,9	−114,1	−89,5	−90,2	−108	−114,7	−25,5	−108	–	−97	−86,2
Теплота, кДж/кг:												
испарения	180...306	1183	839,3	672	591,2	578,4	562,4	535,4	337	326	315	314
сгорания	42500	22315	26945	33470	35520	35520	35520	35520	38220	39392	39292	39344
Содержание кислорода, % (мас.)	—	49,9	43,7	26,6	21,6	21,6	21,6	21,6	18,2	15,7	15,7	15,6
Предельно допустимая концентрация паров, мг/м³	100	5	1000	10	10	10	10	10	100	—	—	250
Давление насыщенных паров при 38 °С, кПа	45...100	35	17	13	8,4	8,5	9,7	14	61	12	10,7	47
Максимально допустимое содержание в бензине, % (мас.)	100	3	15**	10	10	10	10	7	15	15	15	11

* Используют также в качестве фазовых стабилизаторов метанола и этанола в бензинах.

** Применяют смеси с бензином, в которых содержание этанола достигает 85 % (мас.).

и растворимостью в воде, что ограничивает содержание в нем во 2 % (мас.). Хотя наиболее эффективно было бы применять абсолю ванный спирт. Производится из растительного сырья.

МТБЭ — высокооктановая кислородсодержащая добавка к бильным бензинам. С 2006 г. запрещено применение этого эфира в шинстве штатов США, поскольку его попадание в питьевую воду в микроколичествах делает ее непригодным для употребления. Глав источниками попадания МТБЭ в грунтовые воды служат подземные зервуары для хранения бензина. В результате утечек из этих резерв МТБЭ попадает в водозаборные скважины. В странах ЕЭС и в Росс применение МТБЭ в качестве добавки к автомобильным бензи разрешено.

Введение МТБЭ обеспечивает полноту сгорания топлива и не требу изменений в конструкции двигателя. Он также существенно повыш октановое число бензиновых фракций. Добавка МТБЭ позволяет сн зить эмиссию оксида углерода и углеводородов, в том числе бенз и бутадиена.

По летучести МТБЭ и другие эфиры близки к легким компонент бензина, нет проблемы замерзания горючего, отсутствует коррозия и Температура кипения МТБЭ позволяет при его введении увеличить со держание в бензине низкокипящей фракции, улучшить его октановое чи ло и снизить температуру выкипания 50 %-ной фракции бензи Кроме того, при введении МТБЭ снижается содержание в бензине арен и улучшаются экологические свойства топлива.

МТБЭ хорошо растворим в углеводородах и гораздо в меньш степени, чем спирты, вымывается водой, не вызывает расслоен бензинов при низких температурах. Несмотря на пониженную тепл сгорания МТБЭ по сравнению с бензином, мощностные характерист двигателя, работающего на смеси бензина с эфиром, практичес неизменны. Но при этом происходит снижение температуры холодн запуска двигателя на 8–15 °С, предотвращение обледенения карбюрато улучшение моющих и других эксплуатационных свойств бензина.

Наряду с преимуществами применение МТБЭ имеет и существен недостатки. МТБЭ — сильнейшее ядовитое вещество. Кроме того, в присутствии при сгорании бензина в 2–4 раза возрастают выбросы эко гически вредных альдегидов.

Реакция получения МТБЭ протекает по типу электрофильн присоединения:

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_3C{-}O{-}CH_3.$$

В процессе синтеза МТБЭ получают небольшое количество побо продуктов — димеров изобутилена, триметилкарбинола, диметил эфира.

Синтез МТБЭ из метанола и изобутена представляет со равновесную экзотермическую реакцию (тепловой эффект соста 7–44 кДж/моль), протекающую в присутствии катализатора кислот типа — сульфированного сополимера стирола с дивинилбенз

(сульфокатионитов —КУ-23, Пьюролайт СТ 175, КИФ и др.). Процесс ведут при температуре 70–90 °С, мольном соотношении метанол : изобутен = 2 : 1, давлении 1,0–1,5 МПа.

Впервые промышленное производство МТБЭ было организовано в Италии в 1973 г. В России в 1987 г. были получены первые партии МТБЭ по технологии, разработанной российским НИИМСК. Технологии получения МТБЭ отличаются друг от друга в основном типом реакционного устройства и наличием или отсутствием рециркуляции отработанной изобутенсодержащей фракции.

В одном аппарате часто совмещают реакционную зону с колонной выделения МТБЭ. Процесс, происходящий в таком аппарате, называют *"каталитической перегонкой"*. Разработчики такой технологии — компании *"Axens"* (Франция), *UOP*, *CD Tech* (США). Обычно аппарат для "каталитической перегонки" представляет собой ректификационную систему, в среднюю часть которой вмонтировано реакционное устройство, заполненное катализатором. МТБЭ выводят с установки с низу колонны в жидкой фазе.

Для предотвращения отравления катализатора перед колонной "каталитической перегонки" монтируют защитный реактор (фор-реактор). Наиболее экономичный вариант технологии — сочетание двух последовательно включенных реакторов с кипящим слоем катализатора и колонны "каталитической перегонки". Первая такая промышленная установка была пущена на заводе в г. Фейзин (Франция) в конце 1980-х гг.

На рис. 6.21 представлена схема технологии синтеза МТБЭ на основе процесса "каталитической перегонки" с прямоточным фор-реактором

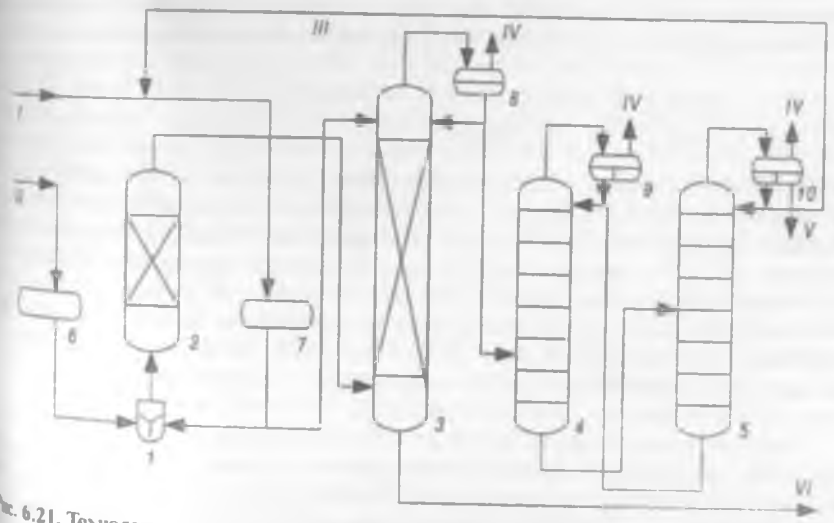


Рис. 6.21. Технологическая схема производства МТБЭ с колонной каталитической перегонки:

1 — аппарат смешения; 2 — прямоточный реактор; 3 — колонна "каталитической перегонки"; 4 — колонна водной отмывки; 5 — колонна отделения спирта от воды; 6, 7 — сырьевые емкости; 8–10 — сепараторы; I — метанол; II — фракция C_4; III — рециркулирующий метанол; IV — отработанная углеводородная фракция; V — вода; VI — МТБЭ

(разработка НИИ "Ярсинтез", г. Ярославль). Метанол выходит из сырьевой емкости *7*, его смешивают с фракцией углеводородов C_4, поступающей из емкости *6*, в аппарате *1* и направляют в прямоточный фор-реактор и далее в колонну "каталитической перегонки" *3*. В реакторе — синтез МТБЭ, а заканчивается в колонне *3*, с верха которой в паровой фазе выводят отработанную углеводородную фракцию, содержащую не вступивший в реакцию метанол, а полученный МТБЭ выводят снизу. Углеводородную фракцию после сепаратора *8* отправляют в колонну водной промывки *4* и колонну *5* для выделения непрореагированного метанола, который затем возвращают в процесс.

Отработанный катализатор подвергают регенерации и повторно используют в производстве МТБЭ. Срок службы катализатора зависит от чистоты используемого сырья и достигает трех лет.

Ниже представлены данные по выходам продуктов производства МТБЭ [% (мас.)]:

МТБЭ	98,5
C_4-углеводороды	0,1
Метанол	0,5
трет-Бутиловый эфир	0,5
Димеры изобутилена	0,4
Итого	100,0

В России МТБЭ в основном получают по технологии НИИ "Ярсинтез", которая успешно конкурирует с западными технологиями.

В связи с запретом выпуска МТБЭ в США получило широкое развитие **производство этил-*трет*-бутилового эфира (ЭТБЭ)**. Производство ЭТБЭ основано на проведении следующей химической реакции:

$$\underset{\text{этанол}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{изобутен}}{(CH_3)_2{-}C{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{ЭТБЭ}}{(CH_3)_2{-}C{-}O{-}C_2H_5}.$$

ЭТБЭ по своим антидетонационным свойствам не уступает МТБЭ и может служить в качестве высокооктанового компонента бензина. К недостаткам его использования следует отнести высокую цену по сравнению с МТБЭ, которую в значительной степени определяет цена исходного этилового спирта. Замена метилового спирта на этиловый не требует большой реконструкции установки по производству МТБЭ, поэтому перевод установок МТБЭ на ЭТБЭ можно произвести рационально. На рис. 6.22 представлена принципиальная схема технологии производства ЭТБЭ компании "*Unde*" (Германия).

Изобутеновое сырье подогревают в теплообменнике *2* до температуры реакции, смешивают с этанолом и подают в двухступенчатый реактор (можно использовать и одноступенчатый реактор). Непрореагировавшее сырье первой ступени возвращают в процесс. ЭТБЭ отбирают как продукт из нижней части ректификационной колонны *3*. С верха этой колонны отбирают фракцию C_4 и направляют в колонны *4* и *5* для отбора из них этанола. Избыточный этанол извлекают и возвращают в процесс. Поток фракции C_4 с верха колонны *4* направляют на разгонку.

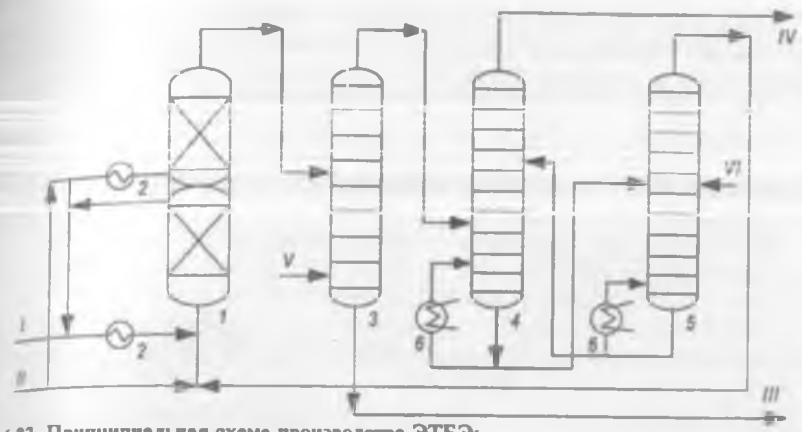


Рис. 6.22. **Принципиальная схема производства ЭТБЭ:**

1 – двухступенчатый реактор; *2* — теплообменник; *3* — ректификационная колонна (дебутанизатор); *4, 5* — колонны для отбора водой непрореагировавшего этанола; *6* — пароподогреватель; *I* – изобутеновое сырье; *II* — этанол; *III* — ЭТБЭ; *IV* — бутан-бутеновая фракция; *V* — водяной пар; *VI* — вода

Отличительная особенность данной технологии — применение двухступенчатой реакторной системы, в которой первый реактор работает в режиме рециркуляции. Этот способ позволяет слегка расширить слой катализатора, что исключает образование локальных перегревов. Сведено к минимуму протекание побочных реакций, например образования диэтилового эфира. Температуру на входе в реактор поддерживают в пределах от 50 °С в начале пробега и до 65 °С в конце. Важная особенность двухступенчатой системы состоит в том, что катализатор может быть заменен отдельно в каждом реакторе без прекращения работы всей установки. В качестве катализатора в этом процессе применяют ионообменную смолу. Обычная степень превращения изобутена составляет 94 %. Для фракций C_4 с установки пиролиза, содержащей до 25 % изобутена, достижима еще более высокая степень превращения.

Бутанол C_4H_9OH — бесцветная жидкость с характерным запахом сивушного масла. Показатели качества некоторых из его изомеров сведены в табл. 6.6. Применение бутанола в составе автомобильных бензинов имеет ряд преимуществ по сравнению с использованием этанола:

– в 1,3 раза более высокую теплоту сгорания;
– более высокую растворимость в бензинах;
– более низкую коррозионную агрессивность;
– отсутствие гигроскопичности.

Основной промышленный способ производства *н*-бутилового спирта — оксосинтез из пропилена при 120–160 °С и давлении 20–35 МПА на никель-кобальтовом катализаторе:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3(CH_2)_3OH + (CH_3)_2CHCH_2OH$$

Биобутанол получают, как и этанол, в процессе брожения растительного сырья (картофеля, кукурузы, сахарной свеклы и т. п.). В России *трет*-бутанол в конце прошлого столетия испытывали как добавку к автомобильным бензинам в составе фэтерола [продукт этерификации метилового спирта бутиленами, содержащий 50–85 % (мас.) [illegible] и 115-50 % (мас.) *трет*-бутанола]. В настоящее время его в России не выпускают, так как производство каучука с использованием [illegible] стало более рентабельным.

ДИПЭ обладает свойствами, конкурентными со свойствами метил-*трет*-бутилового (МТБЭ). Он содержит 15,7 % кислорода (МТБЭ — 18,[illegible] МТАЭ — 15,7 %), имеет высокое октановое число.

ДИПЭ получают гидратацией пропилена до изопропанола и его дальнейшим взаимодействием с дополнительным количеством пропилена:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}O{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH_3$$

Из-за высокой степени токсичности и себестоимости производства ДИПЭ не получил широкого распространения в качестве высокооктановой добавки к автомобильным бензинам.

На ряде НПЗ проводят депентанизацию бензина каталитического крекинга C_5–180 °С с целью выделения углеводородов $\sum C_5$ и последующего производства высокооктанового компонента автомобильных бензинов — метил-*трет*-амилового эфира (МТАЭ). МТАЭ — бесцветная прозрачная жидкость, получаемая этерификацией (метоксилированием) олефинов метанолом. В России его производят по технологии ОАО "НИИ Ярсинтез", например на установке мощностью 300 тыс. т/год в г. Самаре. Преимущества применения МТАЭ по сравнению с МТБЭ связаны с более низким значением давления насыщенных паров, большей теплотой сгорания и, следовательно, более низкой концентрацией СО в продуктах сгорания.

Третичные гексены и гептены бензина каталитического крекинга целесообразно превращать в высокооктановые эфиры метанола. На установках каталитического крекинга разделением бензина можно получить легкую бензиновую фракцию C_5–100 °С, пригодную для оксиалкилирования. В результате её использования октановый индекс товарных бензинов возрастает на 2–3 пункта и значительно (на 25–35 %) падает содержание в бензине олефинов.

Технический прогресс в технологии каталитического крекинга позволяет существенно увеличивать выход легких олефинов C_3–C_7 и выдавливать меньше тяжелых фракций бензина, обогащенных ароматическими углеводородами. При эффективном использовании этих возможностей

суммарный эффект "облагораживания" бензинов каталитического крекинга (включая ДИПЭ + МТБЭ + алкилат + оксиалкилат C_5–C_7) значительно возрастает.

На рис. 6.23, *а* показана схема получения добавок к бензину МТБЭ и легкого алкилата из газов $\sum C_4$ установки каталитического крекинга, а на рис. 6.23, *б* — схема производства "модифицированного" бензина каталитического крекинга селективным гидрированием диенов и оксиалкилированием.

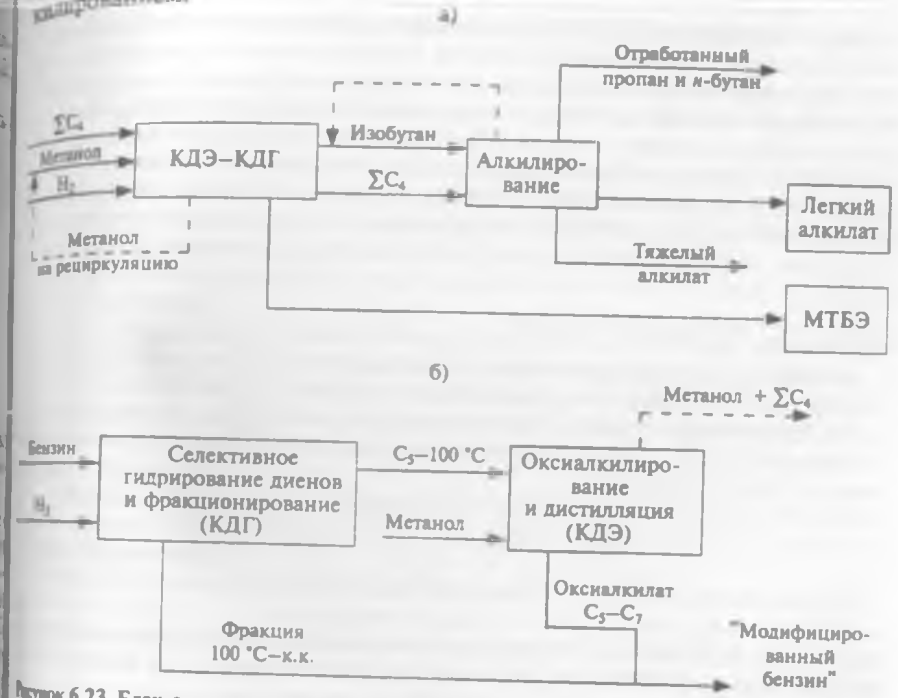


Рисунок 6.23. Блок-схемы технологий получения добавок к бензину (*а*) и производства "модифицированного" бензина (*б*) каталитического крекинга

В зависимости от конкретных условий для каждого НПЗ, имеющего в своем составе процесс каталитического крекинга, суммарный эффект определяют по приросту выпуска, который возрастает примерно на 25 % от массы бензина каталитического крекинга, и по изменению ассортимента товарных автомобильных бензинов, так как суммарный октановый индекс получаемых на базе каталитического крекинга компонентов повышается на 7,5–8,5 пунктов при существенном снижении содержания олефинов в бензине.

6.4.5. ПЕРЕРАБОТКА СЕРОВОДОРОДА

В связи со все возрастающими объемами переработки сернистых нефтей на НПЗ возникают проблемы утилизации сероводорода, который

в больших количествах получают в результате проведения, в основном, термогидрокаталитических процессов.

Из сероводорода получают серу и серную кислоту.

В настоящее время нефтепереработчикам необходимо решать проблему утилизации элементной серы, так как ее цена намного [illegible] любого из товарных нефтепродуктов и сбыт ее с учетом еще и транспортных расходов, как правило, убыточен. В то же время она [illegible] малоопасна, поэтому ее можно накапливать на НПЗ в больших количествах, если убыток от реализации серы велик. Если выпускать серную кислоту, которая более востребована и имеет достаточно высокую цену, то нефтяным компаниям следует решать другую проблему — при отсутствии потребителей необходимо останавливать производство, создавать новые места хранения, так как серную кислоту из-за ее высокой токсичности и коррозионной агрессивности нельзя в больших количествах скапливать на заводских складах. Поэтому сегодня в наиболее выигрышном положении находятся те НПЗ и компании, которые имеют и производство серы, и производство серной кислоты. Рассмотрим эти процессы.

6.4.5.1. ПРОИЗВОДСТВО СЕРЫ

Наиболее распространенным промышленным способом получения серы из сероводорода считают процесс Клауса, осуществляемый в две стадии.

1. Термическая стадия — высокотемпературное сжигание сероводорода в топочной части реактора при подаче стехиометрического количества воздуха. В ходе реакций

$$H_2S + {}^3/_2O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O + Q$$

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow {}^3/_2S_2 + 2H_2O + Q$$

происходит выделение значительного количества теплоты, которую необходимо утилизировать перед второй стадией процесса, и расходование до 70 % сероводорода.

2. Каталитическая стадия, проводимая на активном оксиде алюминия в две ступени, позволяет довести конверсию сероводорода до 95 %:

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow {}^3/_6S_6 + 2H_2O;$$

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow {}^3/_8S_8 + 2H_2O.$$

В качестве катализатора также используют диоксид титана.

Получают три модификации серы — S_2, S_6 и S_8.

На эффективность процесса Клауса влияют: состав кислого газа, температура процесса, давление, время контакта, катализаторы и работа конденсаторов серы.

Для устойчивого горения кислого газа с содержанием сероводорода менее 50 % (об.) необходимы специальные меры (его подогрев, обогащение воздуха кислородом и т. п.). Избыток CO_2, т .е. его концентрация

более 30 % (об.), также дестабилизирует горение газа, увеличивает расход теплоты на его нагрев и способствует образованию сероуглерода (CS_2) и сульфоксида углерода (COS). При содержании в газе более 5 % (об.) [illegible]водородов идет интенсивное образование смолы и сажи, портящих цвет и качество серы. Допустимое содержание паров воды в газе — до 5 % (об.).

Оптимальная температура, способствующая максимальной степени конверсии на термической стадии, — 1100–1300 °С. На каталитической стадии наблюдается обратная зависимость степени конверсии от температуры: конверсия возрастает с понижением температуры; нижний температурный предел ограничен точкой росы серы (188 °С). На практике с целью исключения конденсации серы в порах катализатора температуру поддерживают на уровне 200–300 °С.

На каждой из вышеперечисленных стадий влияние давления различное: на термической — снижение давления повышает степень конверсии сероводорода в серу, а на каталитической — наоборот. На современных установках давление поддерживают на уровне 0,12–0,17 МПа.

Повышение времени контакта увеличивает выход серы на обеих стадиях процесса.

При эффективной работе конденсаторов-коагуляторов снижаются потери серы с "хвостовыми" газами, что способствует росту конверсии.

Активность катализатора, его устойчивость к сульфатации и способность ускорять реакции гидролиза COS и CS_2 также определяют эффективность процесса. На установках используют α- и γ-Al_2O_3 со средним сроком службы четыре года.

Основными фирмами, осуществляющими производство катализаторов процесса Клауса являются "*Alcoa*" (США), "*Rhone-Poulenc*" (Франция) и *BASF* (Германия).

Технологическая схема. При концентрации сероводорода в кислом газе выше 50 % (об.) и углеводородов менее 2 % (об.) используют прямоточный процесс Клауса, т. е. пламенную технологию (рис. 6.24).

Кислый газ сжигают в печи-реакторе *4*, причем кислород воздуха подают в топку в количестве, необходимом для протекания окисления сероводорода до серы. В печи идет горение сероводорода с выделением тепла, которое используют для получения пара. Выход серы на термической стадии достигает 70–75 % (мас.) и выше.

На термической стадии установок Клауса применяют цилиндрические реакторы, состоящие из топочной камеры и трубчатого теплообменника. В торцевой части топочной камеры расположены горелочные устройства. Основную часть сероводородного газа и воздуха обычно подают по тангенциальным каналам. В зоне смешения горение происходит в закрученном потоке. Проходя решетку из расположенного в шахматном порядке огнеупорного кирпича, продукты сгорания поступают в основной топочный объем также цилиндрической формы, но большего диаметра.

Затем продукты сгорания пропускают по трубному пространству трубчатого теплообменника (в аппарате *4*) для их охлаждения водой и далее направляют в конденсатор серы *10*. Затем полученную на термической стадии жидкую серу выводят в хранилище *11*.

в больших количествах получают в результате проведения, в осн[illegible] термогидрокаталитических процессов.

Из сероводорода получают серу и серную кислоту.

В настоящее время нефтепереработчикам необходимо р[illegible] проблему утилизации элементной серы, так как ее цена нам[illegible] любого из товарных нефтепродуктов и сбыт ее с учетом еще и транс[illegible] ных расходов, как правило, убыточен. В то же время она [illegible] малоопасна, поэтому ее можно накапливать на НПЗ в больших [illegible] ствах, если убыток от реализации серы велик. Если выпускать се[illegible] лоту, которая более востребована и имеет достаточно высокую цен[illegible] то нефтяным компаниям следует решать другую проблему — при отс[illegible] ствии потребителей необходимо останавливать производство, созд[illegible] новые места хранения, так как серную кислоту из-за ее высокой токс[illegible] ности и коррозионной агрессивности нельзя в больших количествах с[illegible] ливать на заводских складах. Поэтому сегодня в наиболее выигрыш[illegible] положении находятся те НПЗ и компании, которые имеют и произво[illegible] ство серы, и производство серной кислоты. Рассмотрим эти процессы.

6.4.5.1. ПРОИЗВОДСТВО СЕРЫ

Наиболее распространенным промышленным способом получения се[illegible] из сероводорода считают процесс Клауса, осуществляемый в две стади[illegible]

1. Термическая стадия — высокотемпературное сжигание сероводор[illegible] в топочной части реактора при подаче стехиометрического количе[illegible] воздуха. В ходе реакций

$$H_2S + {}^3/_2O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O + Q$$

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow {}^3/_2S_2 + 2H_2O + Q$$

происходит выделение значительного количества теплоты, котор[illegible] необходимо утилизировать перед второй стадией процесса, и расходо[illegible] ние до 70 % сероводорода.

2. Каталитическая стадия, проводимая на активном оксиде алюм[illegible] в две ступени, позволяет довести конверсию сероводорода до 95 %:

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow {}^3/_6S_6 + 2H_2O;$$

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow {}^3/_8S_8 + 2H_2O.$$

В качестве катализатора также используют диоксид титана.

Получают три модификации серы — S_2, S_6 и S_8.

На эффективность процесса Клауса влияют: состав кислого [illegible] температура процесса, давление, время контакта, катализаторы и [illegible] конденсаторов серы.

Для устойчивого горения кислого газа с содержанием сероводо[illegible] менее 50 % (об.) необходимы специальные меры (его подогрев, обо[illegible] ние воздуха кислородом и т. п.). Избыток CO_2, т .е. его концентр[illegible]

более 30 % (об.), также дестабилизирует горение газа, увеличивает расход теплоты на его нагрев и способствует образованию сероуглерода (CS_2) и сульфоксида углерода (COS). При содержании в газе более 5 % (об.) [illegible]водородов идет интенсивное образование смолы и сажи, портящих [illegible] и качество серы. Допустимое содержание паров воды в газе — [illegible] 5 % (об.).

Оптимальная температура, способствующая максимальной степени конверсии на термической стадии. — 1100–1300 °С. На каталитической стадии наблюдается обратная зависимость степени конверсии от температуры: конверсия возрастает с понижением температуры; нижний температурный предел ограничен точкой росы серы (188 °С). На практике с целью исключения конденсации серы в порах катализатора температуру поддерживают на уровне 200–300 °С.

На каждой из вышеперечисленных стадий влияние давления различное: на термической — снижение давления повышает степень конверсии сероводорода в серу, а на каталитической — наоборот. На современных установках давление поддерживают на уровне 0,12–0,17 МПа.

Повышение времени контакта увеличивает выход серы на обеих стадиях процесса.

При эффективной работе конденсаторов-коагуляторов снижаются потери серы с "хвостовыми" газами, что способствует росту конверсии.

Активность катализатора, его устойчивость к сульфатации и способность ускорять реакции гидролиза COS и CS_2 также определяют эффективность процесса. На установках используют α- и γ-Al_2O_3 со средним сроком службы четыре года.

Основными фирмами, осуществляющими производство катализаторов процесса Клауса являются "*Alcoa*" (США), "*Rhone-Poulenc*" (Франция) и *BASF* (Германия).

Технологическая схема. При концентрации сероводорода в кислом газе выше 50 % (об.) и углеводородов менее 2 % (об.) используют прямоточный процесс Клауса, т. е. пламенную технологию (рис. 6.24).

Кислый газ сжигают в печи-реакторе *4*, причем кислород воздуха подают в топку в количестве, необходимом для протекания окисления сероводорода до серы. В печи идет горение сероводорода с выделением тепла, которое используют для получения пара. Выход серы на термической стадии достигает 70–75 % (мас.) и выше.

На термической стадии установок Клауса применяют цилиндрические реакторы, состоящие из топочной камеры и трубчатого теплообменника. В торцевой части топочной камеры расположены горелочные устройства. Основную часть сероводородного газа и воздуха обычно подают по тангенциальным каналам. В зоне смешения горение происходит в закрученном потоке. Проходя решетку из расположенного в шахматном порядке огнеупорного кирпича, продукты сгорания поступают в основной топочный объем также цилиндрической формы, но большего диаметра.

Затем продукты сгорания пропускают по трубному пространству трубчатого теплообменника (в аппарате *4*) для их охлаждения водой и далее направляют в конденсатор серы *10*. Затем полученную на термической стадии жидкую серу выводят в хранилище *11*.

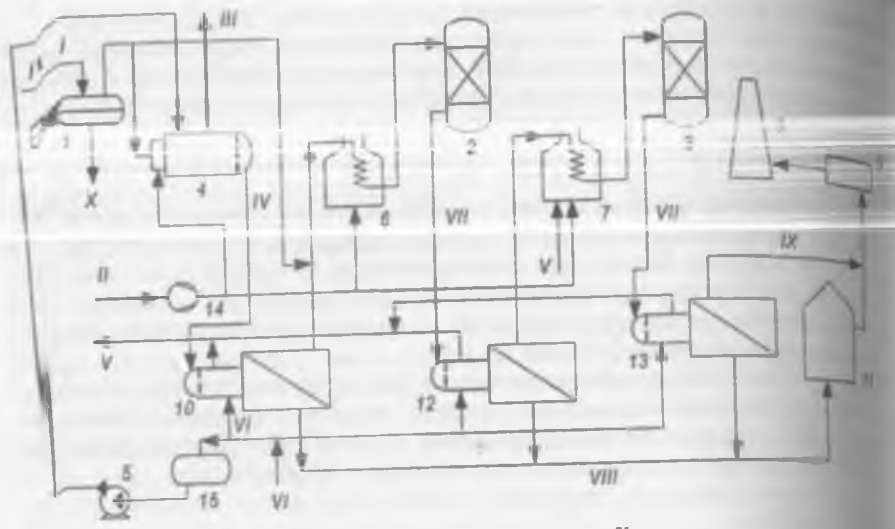


Рис. 6.24. Технологическая схема прямоточного процесса Клауса:

1 — сепаратор; 2, 3 — реакторы 1-й и 2-й каталитических ступеней; 4 — печь-реактор; 5 — насос; 6, 7 — печи подогрева технологического газа; 8 — дымовая труба; 9 — установка доочистки газа; 10, 12, 13 — конденсаторы серы; 11 — хранилище серы; 14 — воздуходувка; 15 — емкость горячей воды; I — кислый газ; II — воздух; III — пар; IV — продукты реакции из печи-реактора; I — газ низкого давления; VI — горячая вода для питания котлов; VII — продукты реакции из каталитического реактора; VIII — жидкая сера; IX — отходящие газы; X — вода

Технологический газ, содержащий непрореагировавший сероводород, сернистый ангидрид, образовавшийся одновременно с серой при пламенном сжигании сероводорода, а также сульфодиоксид углерода и сероуглерод (продукты побочных реакций, протекающих в реакторе) выводят с верха конденсатора *10*, подогревают в печи *6* до 220–300 °С и подают в реактор *2* (первая каталитическая ступень). В слое катализатора проходит основная реакция:

$$2H_2S + SO_2 = \frac{3}{n}S_n + 2H_2O$$

Продукты реакции из реактора *2* поступают в конденсатор. Далее жидкую серу выводят в хранилище *11*, а оставшийся технологический газ подогревают в печи *7* и направляют на вторую каталитическую ступень в реактор *3*. Затем продукты реакции из реактора *3* направляют в конденсатор *13* и далее жидкую серу выводят в хранилище *11*. Оставшийся газ направляют установку доочистки *9* и поступает в печь дожига и дымовую трубу *8*.

Каталитических ступеней бывает обычно две или три. На выход большое влияние оказывает число ступеней конверсии, способ подогрева газов перед ступенями и соотношение компонентов H_2S и SO_2 (в соответствии со стехиометрией).

При объемной доле сероводорода в кислом газе 30–50 % треть кислого газа подвергается термической стадии, две трети поступают на каталитическую стадию, минуя печь реактора. При концентрации сероводорода

15–30 % (об.) необходимо подогревать кислый газ или воздух. Если объемная доля H_2S ниже 15 %, то термическую стадию не применяют. Кислый газ смешивается с воздухом и подается на каталитическую стадию.

Процесс Клауса — многостадийный, энергоемкий и экологически недостаточно совершенный. Его необходимо дополнять процессами доочистки отходящего газа, основанными на адсорбции на катализаторе, гидрирования сернистых соединений до сероводорода и окисления сернистых соединений до диоксида серы.

Суть процесса доочистки отходящего газа путем адсорбции на катализаторе состоит в продолжении реакции Клауса на катализаторе при пониженной температуре с одновременной конденсацией паров образовавшейся серы. Процесс является периодическим — после адсорбции определенного количества серы катализатор подвергают регенерации путем отдувки серы горячим газом. Для непрерывной работы процесса устанавливают два или три каталитических реактора, которые работают в едином цикле: один — в фазе регенерации, другой (другие) — в фазе адсорбции. Степень конверсии не превышает 99,5 %.

При *гидрировании сернистых соединений до сероводорода* процесс проводят на специальном катализаторе в восстановительной атмосфере. При этом все соединения серы (SO_2, COS, CS_2, сера — парообразная и капельная) восстанавливают до сероводорода. Далее в аминовом абсорбере происходит селективное поглощение сероводорода. При регенерации аминового раствора сероводород выделяют и направляют на сжигание в термический реактор процесса Клауса. Степень утилизации сероводорода по данной технологии может достигать 99,9 % и выше.

При *окислении сернистых соединений до диоксида серы* процесс проходит в присутствии специального катализатора, который далее окисляет смесь до серного ангидрида, образующего с водой разбавленную серную кислоту. Кислота может иметь внутреннего потребителя в структуре НПЗ или может быть направлена на сжигание в топку термического реактора процесса Клауса. Степень утилизации сероводорода по данной технологии может достигать 99,9 % и выше.

Сера, получаемая в процессе Клауса, покидает установку в расплавленном виде при температуре выше 125 °С. В ней, как правило, растворен сероводород, содержание которого составляет до 200–300 ppm. Раньше такую серу выливали на специально подготовленные площадки и после застывания при помощи бульдозера грузили на авто- или железнодорожный транспорт. Производственная практика показала, что такая обработка полученной серы приводила к возгораниям, взрывам, отравлениям обслуживающего персонала и загрязнению окружающей среды. В настоящее время практически вся произведенная сера проходит дополнительную обработку (дегазацию) перед отправкой потребителю.

Дегазация позволяет уменьшить содержание сероводорода в расплавленной сере до 10 ppm (по массе) и ниже. Только такую серу, согласно существующим нормам, можно перевозить в жидком виде автомобильным или железнодорожным транспортом. Кроме того, дегазация серы — это обязательная стадия перед обработкой ее на установке грануляции.

В настоящее время значительное распространение получили технологии, основанные на совершенствовании процесса Клауса (например, сероводород и диоксид серы вступают в реакцию при температуре точки росы серы). Степень извлечения серы при этом достигает 99,5 %. К таким технологиям относят Sulfrene, созданную в Германии и Франции, и Clipsulf, разработанную фирмой "*Linde*". Особенность последней технологии — встроенный в каталитические реакторы второй и третьей ступени парогенератор, позволяющий в слое катализатора поддерживать температуру, близкую к 120 °С, что доводит конверсию сероводорода до 99,9 %.

Гранулированной называют серу, состоящую из однородных частиц диаметром от 1 до 5 мм. Наличие частиц серы меньшего диаметра недопустимо. Гранулированная сера удобна для потребителя и транспортировки, практически не образует пыли при погрузочно-разгрузочных операциях.

Существует несколько *технологий грануляции* серы. К числу наиболее распространенных относят:

— ленточное охлаждение: серу подают дозированными каплями на стальную ленту конвейерного типа, которая имеет водяное охлаждение;

— барабанного типа: гранулы серы укрупняют за счет контакта холодных частиц серы с распыленной жидкой серой во вращающемся барабане;

— башенного типа: гранулы серы кристаллизуют при противоточном движении капель жидкой серы и воздуха;

— мокрая грануляция: гранулы серы получают при контакте капель жидкой серы с водой.

Выбор типа установки грануляции зависит в основном от необходимой производительности по сере, требований к качеству гранул и с учетом технико-экономических показателей процесса.

Нередко потребителям выгодно использовать серу в жидком виде. В этом случае завод-поставщик производит отгрузку произведенной серы железнодорожным или автомобильным транспортом в специально оборудованных цистернах. Имеется ряд важных характеристик, которые необходимо учитывать при организации пунктов налива жидкой серы. Температуру жидкой серы необходимо поддерживать в пределах 130–150 °С. Перекачиваемая сера способна электризоваться и накапливать статическое электричество, что при определенных условиях может привести к ее возгоранию. На пункте налива жидкой серы устанавливают оборудование для учета объемов отгрузки, газосигнализаторы на наличие сероводорода. Полученная на установках элементная сера находит широкое применение в промышленности: для производства серной кислоты и ее производных, в качестве вулканизатора резинотехнических изделий, компонента лекарственных препаратов, добавок при производстве строительных материалов.

Ниже приведен ***материальный баланс*** [% (мас.)] установки производства элементной серы:

Взято	
Сероводородсодержащий газ	34,[illegible]
Воздух на горение (без печи дожига)	51,[illegible]
Топливный газ в печь дожига	0,[illegible]
Воздух в печь дожига	24,[illegible]
Итого	100,[illegible]

Получено	
Элементная сера	20,4
Смесь газов CO, CO_2, SO_2 (выброс из печи дожига)	79,0
Потери	0,6
Итого	100,0

Аппаратура процесса. Каталитический реактор изготавливают, как правило, в виде горизонтального, футерованного изнутри аппарата. Катализатор располагают на специальных горизонтальных решетках, газ фильтруют через слой катализатора сверху вниз. Высота слоя катализатора не превышает 1,5 м. Для выравнивания потока газа часто применяют фарфоровые шарики диаметром 10–15 мм. Иногда в одном корпусе реактора выполняют две или три каталитические ступени, разделенные между собой глухими перегородками.

Конденсаторы серы представляют собой теплообменники, в которых за счет охлаждения технологического газа происходит выработка пара, реже — нагрев питательной воды. Технологический газ проходит по трубкам, в процессе его охлаждения серу конденсируют и собирают в выходной камере конденсатора и через специальный серозатвор по обогреваемым трубопроводам самотеком направляют в сборную емкость. Выходные камеры конденсаторов оборудованы сепараторами для укрупнения и отделения капельной серы от газового потока.

Топка-подогреватель. Подогрев технологического газа осуществляют, как правило, в топках-подогревателях, в которых нагрев газа осуществляют за счет смешения его с продуктами сгорания части кислого или топливного газа. Иногда для подогрева газа используют паровые подогреватели или, при малой производительности установки, электроподогреватели.

Печь дожига, дымовая труба. Печь дожига представляет собой футерованный изнутри аппарат с горелками для сжигания топливного газа и специально организованными устройствами для ввода отходящего газа с установки Клауса или доочистки отходящих газов. Используемые печи различают по способу организации подачи воздуха в зону горения — за счет тяги дымовой трубы или с использованием воздуходувок.

5.4.5.2. ПРОИЗВОДСТВО СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота существует как самостоятельное химическое соединение H_2SO_4, а также в виде его водных растворов ($H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$) или олеума — серной кислоты, насыщенной серным ангидридом. Чистая серная кислота (именуемая моногидратом) представляет собой бесцветную маслянистую жидкость без запаха плотностью 1830 кг/м^3 при 20 °С. Среди товарных продуктов H_2SO_4 известны также олеум, содержащий 20 % (мас.) свободного SO_3, купоросное масло [92,5 % (мас.) H_2SO_4 и 7,5 % (мас.) H_2O], аккумуляторная кислота имеет примерно такую же концентрацию, как купоросное масло, но она более чистая. Серную кислоту применяют в производстве минеральных удобрений, для получения различных кислот и солей, химических волокон, красителей, дымообразующих и взрывчатых веществ.

Получение серной кислоты на предприятиях переработки нефтегазового сырья (НГС) происходит по более простым технологиям, чем на предприятиях металлургического комплекса. Это связано с тем, что сырьем для производства кислоты на нефтегазоперерабатывающих заводах служит сероводородсодержащий кислый газ. Вследствие чистоты газа диоксид серы, получаемый из него, не содержит пыли, что существенно упрощает технологию.

Вместе с тем, использование сероводорода в качестве сырья производства диоксида серы имеет свои особенности. Они обусловлены наличием паров воды в SO_2-содержащем газе. В самом деле, при сжигании сероводорода получение каждого моля диоксида серы связано с образованием моля паров воды. Кроме того, воду получают при сжигании углеводородов, аммиака, которые в виде примесей содержатся в кислом газе. Вследствие этого концентрация паров воды в SO_2-содержащем газе несколько больше, чем концентрация SO_2 в нем.

Процесс получения серной кислоты из сероводорода описывают следующие химические реакции:

1) сжигание сероводорода:

$$H_2S + 3/2\ O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O + 518\ кДж/моль;$$

2) окисление диоксида серы:

$$SO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow SO_3 + 99\ кДж/моль;$$

3) гидратация SO_3:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4\ (газ) + 101\ кДж/моль;$$

4) конденсация H_2SO_4:

$$H_2SO_4\ (газ) + 0{,}17\ H_2O\ (газ) \longrightarrow H_2SO_4\ (жидкость) + 69\ кДж/моль$$

На НПЗ получили распространение две технологии производства серной кислоты — контактным способом (метод мокрого катализа) и производство влажной серной кислоты по технологии компании "*Haldor Topsoe*".

Технология производства серной кислоты контактным способом включает четыре стадии:

— производство сернистого газа SO_2;
— очистка сернистого газа от примесей;
— контактное окисление SO_2 в SO_3 (главная стадия);
— абсорбция серного ангидрида SO_3 серной кислотой.

Технологическая схема производства серной кислоты контактным способом приведена на рис. 6.25. Сероводородсодержащий газ после отделения от воды и очистки от увлеченного моноэтаноламина поступает через форсунку в печь-топку. Через ту же форсунку воздуходувкой в топку подают воздух (узел печи на схеме не показан). Сернистый газ, вытекающий из печи, проходит грубую очистку от пыли в электрофильтре

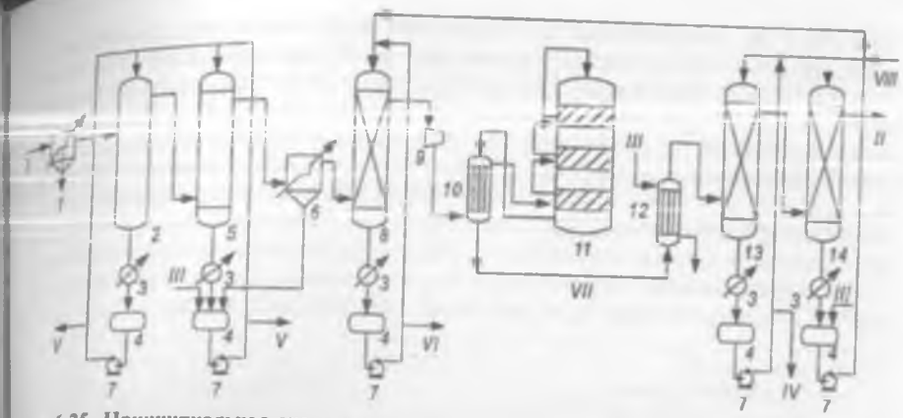


Рис. 6.25. Принципиальная схема технологии производства серной кислоты контактным способом:

1, 6 — сухой и мокрый электрофильтры; *2, 5* — промывные башни; *3* — холодильники; *4* — емкости серной кислоты; *7* — насосы; *8* — сушильная башня с насадкой; *9* — компрессор; *10* — трубчатый теплообменник; *11* — контактный аппарат; *12* — трубчатый холодильник; 13 — олеумный абсорбер; *14* — моногидратный абсорбер; *I* — сернистый газ; *II* — серная кислота; *III* — вода; *IV* — олеум; *V* — 70%-ная серная кислота; *VI* — купоросное масло; *VII* — контактный газ SO_3; *VIII* — моногидрат (98,3%-ная серная кислота)

и поступает для дальнейшей очистки в полую промывную башню *2*, где его орошают холодной серной кислотой. При охлаждении газа до 80–90 °С содержащийся в нем триоксид серы и пары воды конденсируют в виде тумана. Капельки тумана растворяют оксид мышьяка, оксид селена и улавливают частички пыли. Небольшую часть тумана абсорбируют серной кислотой. Полученную серную кислоту с концентрацией 70 % после охлаждения в холодильнике *3* направляют в емкость *4* и отводят с установки.

Далее газ поступает во вторую промывную башню *5*, также орошаемую серной кислотой. Здесь газ охлаждают до 30–40 °С, при этом также проходит частичная абсорбция тумана, улавливание оксида мышьяка и других примесей. 70%-ную кислоту охлаждают в холодильнике и сбрасывают в емкость кислоты *4*, куда подают воду для подпитки, а также 70%-ную кислоту из мокрого электрофильтра *6*.

Из емкостей кислоты *4* часть 70 %-ной серной кислоты подают насосами *7* на орошение башен *2* и *5*. Окончательную очистку газа производят в мокром электрофильтре *6*. Газ поступает затем на осушку от паров воды в сушильную башню *8*, на верх которой подают купоросное масло. Центробежным насосом *7* часть купоросного масла с низа башни *8* подают на орошение. С помощью турбокомпрессора *9* газ вводят в трубчатый теплообменник *10*, где его нагревают до температуры 450 °С за счет теплоты триоксида серы, полученной в контактном аппарате полочного типа *11*, в котором происходит окисление SO_2 в SO_3. В аппарате *11* имеется несколько слоев контактной массы, между ними находятся промежуточные теплообменники (на схеме не показаны). Они отводят теплоту реакции окисления SO_2 в SO_3. Общая конверсия SO_2 в контактном аппарате составляет

99,5–99,7 %. Контактный газ охлаждают в трубчатом холодильнике *12* и закачивают в абсорбционное отделение. Абсорбцию триоксида серы проводят в башнях с насадкой *13* и *14*. При этом газ сначала проходит абсорбер *13*, орошаемый олеумом, который поглощает часть SO_3. Окончательное поглощение SO_3 происходит в абсорбере *14*, орошаемом [illegible] том. В башнях *13* и *14* количество орошающей кислоты во много раз больше, чем нужно для поглощения компонентов газа, поэтому емкость кислоты *4* подпитывают водой. Часть моногидрата непрерывно подают [illegible] для орошения сушильной башни *8*, а часть подают в олеумный абсорбер.

Технологические показатели и материальный баланс производства серной кислоты контактным способом представлены ниже:

Температура, °С
- на выходе из печи 1000
- на входе в контактный аппарат 440–480
- на выходе из контактного аппарата 400–440

Температура серной кислоты, °С:
- подаваемой на орошение 45–50
- на выходе из абсорберов 60–70

Давление избыточное сероводородсодержащего газа, подаваемого в печь, МПа 0,02–0,04

Концентрация серной кислоты после абсорберов, % (об.), не менее 92,5

Материальный баланс [% (мас.)] процесса:

Поступило	
Сероводородсодержащий газ	9,0
Вода	4,6
Воздух	86,4
Всего	100,0
Получено	
Серная кислота	23,5
Выхлопные газы *	76,5
Всего	100,0

* Под выхлопными газами понимают те газы, которые не прореагировали в химических процессах.

Технология WSA (Wet gas Sulphuric Acid) — производство серной кислоты из влажных газов компании "*Haldor Topsoe*" является одной из наиболее современных, используемых для очистки углеводородного сероводородсодержащего газа с целью дальнейшего получения серной кислоты. В мире по этой технологии работает более 60 установок.

На рис. 6.26 показана схема технологии WSA производства серной кислоты. Серосодержащий газ сжигают в топке *1* при 1000 °С. Затем продукты окисления охлаждают в теплообменниках *2*, *4* до температуры 400 °С и закачивают в реактор *3*, где происходит окисление оксида серы в присутствии катализатора до SO_3. Процесс идет во влажном газе. Осушка оксида серы не проводится по технологии WSA, что позволяет избежать образования сточных вод. Тип реактора зависит от концентрации SO_2 в газе и имеет 2–3 слоя катализатора.

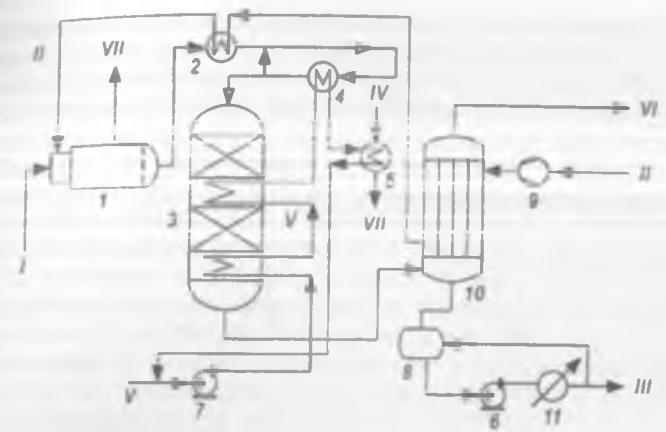


Рис. 6.26. Технологическая схема получения серной кислоты процесса WSA:

1 — топка; *2*, *4*, *5* — теплообменники; *3* — реактор; *6*, *7* — насосы; *8* — емкость готовой кислоты; *9* — воздуходувка; *10* — конденсатор WSA; *11* — холодильник; *I* — серосодержащий газ; *II* — воздух; *III* — серная кислота; *IV* — вода; *V* — расплав соли; *VI* — очищенный газ; *VII* — пар

Газ, выходящий из последнего слоя катализатора в реакторе *3* с температурой около 400 °С, охлаждают до температуры 290 °С в холодильнике, находящемся внутри реактора. При этой температуре часть SO_3 будет гидратирована в пары серной кислоты.

Заключительная стадия гидратации SO_3 вместе с процессом конденсации серной кислоты происходит в конденсаторе *10*, в котором газ охлаждают до 100 °С и выводят с установки. Соответствующее количество теплоты удаляют посредством окружающего воздуха. Конденсатор *10* представляет собой аппарат с вертикальными трубами, сделанными из кислотостойкого силикатного стекла. В то время как газ проходит по трубам вверх, охлаждаясь в корпусе воздухом, серную кислоту конденсируют на стенках труб, которая, стекая вниз и встречая горячий восходящий поток газа, концентрируется до 98 %. Расплавленная соль при этом циркулирует между теплообменниками *4*, *5* и реактором *3* для сохранения теплового баланса системы. Расплав соли состоит из безводной смеси нитратов и нитритов натрия и калия с температурой плавления 150–160 °С и играет роль хладоагента. Избыточную теплоту используют в теплообменнике *5* для получения пара.

Серная кислота выходит из конденсатора *10* при температуре конденсации 250–260 °С. Часть кислоты, охлажденной в холодильнике *11*, возвращают в емкость *8*, а остальную выводят с установки.

В процессе используют катализаторы серии VK-WSA компании "*Haldor Topsoe*" специально для окисления SO_2 в SO_3 в присутствии водяного пара.

Технология WSA эффективна с точки зрения энергосбережения. Установки WSA способны работать автотермически, т. е. без использования топлива для предварительного нагрева газа процесса, очищая газ даже с минимальным содержанием SO_2. Тогда как по другим технологиям про-

изводства серной кислоты, не обеспечивающим восстановление теплоты гидратации и конденсации, необходима концентрация SO_2 примерно 6–7% (об.), чтобы работать автотермически. Не происходит также и образование твердых отходов и жидких стоков. Кроме того, технологи[illegible] [illegible] жание кислотного тумана в чистом газе после конденсатора.

Технология регенерации серной кислоты. Серную кислоту концентрацией 97–100 % используют в качестве катализатора в процессе серно-кислотного алкилирования. Уменьшение концентрации кислоты ниже 86–88 % приводит к резкому ухудшению показателей процесса. Отработанную серную кислоту направляют на установку регенерации, которую обычно строят рядом с установкой серно-кислотного алкилирования.

Отработанную серную кислоту и органические примеси разлагают в печи сжигания при температуре 1200 °С по реакции:

$$2H_2SO_4 + C \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O + CO_2$$

Полученный газ, содержащий SO_2, охлаждают в котле-утилизаторе. Твердый осадок, получающийся из примесей в отработанной кислоте, отделяют с помощью электростатического фильтра. Далее SO_2 окисляют до SO_3 и превращают в серную кислоту по технологиям, описанным выше. Особенно востребована регенерация отработанной серной кислоты компании "*Haldor Topsoe*".

Утилизация серно-кислотных отходов (кислого гудрона). Серная кислота, олеум или серный ангидрид, используемые в процессах очистки нефтепродуктов, служат экстрагентами, в которых растворены различные компоненты нефтепродуктов, а именно алкены, арены, смолистые соединения, полиалкены.

При отстаивании такие смеси образуют два слоя: верхний — очищенный нефтепродукт и нижний — тяжелая, вязкая маслянистая жидкость черного или темно-коричневого цвета. Это так называемый "кислый гудрон", представляющий собой многокомпонентную систему, состоящую в основном из серной кислоты, органических веществ, механических примесей и воды.

При очистке жидких парафинов олеумом на установке "Парекс" получают кислый гудрон, содержащий до 80 % (мас.) отработанной серной кислоты. Остальная часть состоит из различных органических соединений. При сульфировании алкилбензолов также выводят отработанную линейную алкилбензолсульфокислоту (ЛАБСК), содержащую до 20–30 % серной кислоты.

Установка утилизации кислых гудронов состоит из нескольких отделений:

— термического расщепления кислого гудрона в печах при сжигании сероводорода с получением углекислого, сернистого газов, [illegible] и с последующим их охлаждением;

— промывки и очистки сернистого газа от примесей;

— осушки сернистого газа и абсорбции серного ангидрида;

— конверсии сернистого газа SO_2 в серный ангидрид SO_3.

При наличии в составе предприятий нефтепереработки установок по очистке нефтепродуктов серной кислотой, необходимо предусматривать утилизацию кислых гудронов с целью получения серной кислоты [illegible] до 94 % и [illegible] SO_2 в нем до 25–30 %.

§ 4.6. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

Объективная необходимость углубления переработки нефтей, повышение содержания в них гетероэлементов (O, S, N, Me и др.) и экологических требований к нефтепродуктам — вот те основные причины, которые требуют все большего количества водорода, участвующего в процессах, направленных на решение этих проблем.

Нефтеперерабатывающая промышленность является крупным потребителем водорода. В настоящем разделе мы познакомимся с основными источниками водорода. На нефтеперерабатывающих заводах имеются значительные ресурсы ВСГ, которые не могут быть эффективно использованы для гидрогенизационных процессов из-за низкой концентрации в них водорода или присутствия вредных примесей. Возникает необходимость концентрирования водорода, т.е. выделения его из таких газов.

ВСГ, получаемый как побочный продукт каталитического риформинга бензина, содержит от 70 до 92 % (об.) водорода. Если целевым продуктом является водород, то концентрация его может составлять от 90 до 99,9 % (об.). Чем выше концентрация водорода, тем значительнее затраты на его производство.

Термогидрокаталитические процессы проводят при заданной концентрации водорода в циркулирующем ВСГ. Чем выше его концентрация, тем ниже может быть общее давление в системе. Требуемое парциальное давление водорода, по мере расходования последнего в процессе, поддерживают добавкой технического водорода. Чем выше парциальное давление, необходимое для гидрогенизационного процесса, тем более высокие требования предъявляют к качеству технического водорода.

Основная технология производства водорода — *паровая каталитическая конверсия* (паровой риформинг). Метод технологически и аппаратурно хорошо отработан и в настоящее время экономически наиболее эффективен.

Более высоких эксплуатационных затрат и капитальных вложений требует технология парокислородной газификации нефтяных остатков. Сырьем процесса паровой каталитической конверсии служат природный, сжиженный и нефтезаводские газы, прямогонный бензин.

После получения водорода важная технологическая стадия — его очистка от примесей.

Метан — основная примесь. Присутствуют также этан, пропан, оксиды углерода и азот. К метану, поступившему с техническим водородом, можно добавить и метан, образовавшийся при гидрогенизации. Метан частично поглощают гидрогенизатом, остальное же количество его следует выводить из системы для поддержания заданного парциального давления H_2. Если в процессе гидрогенизации метана образовалось больше, чем растворилось в гидрогенизате, необходимо осуществить его отдув. Даже в том случае, когда на подпитку подают чистый водород. Вместе

с метаном выводят и часть водорода. Отношение количества водорода к сбрасываемому объему метана определяют из отношений парциальных давлений H_2 и CH_4 в циркулирующем ВСГ. В гидрогенизате растворяется не только метан, но и водород. Коэффициент растворимости водорода в 6–8 раз ниже, чем метана, но в то же время парциальное давление его в 2,5–3,5 раза больше парциального давления CH_4. Таким образом, в гидрогенизате растворяется в 2–3 раза меньше водорода (по объему), чем в метане. Абсолютная величина потерь водорода с отдувом зависит от концентрации его в техническом водороде, в циркулирующем ВСГ, от его расхода на реакцию, а также от количества метана, образующегося в процессе гидрогенизации.

При гидрокрекинге вакуумного газойля расход водорода на реакцию в 9–10 раз больше, чем при гидроочистке, в 3–4 раза выше парциальное давление и метанообразование. Поэтому следует снижать отношение парциальных давлений CH_4 и H_2 с тем, чтобы чрезмерно не повышать общее давление. В таких условиях качество водорода приобретает большое значение.

Растворимость азота лишь в 1,5–1,7 раза выше растворимости водорода, и удаление азота из циркулирующего ВСГ сопряжено с большими потерями H_2. Поэтому содержание азота в ВСГ ограничивают.

Диоксид углерода растворим в гидрогенизате в 15–25 раз лучше, чем водород. Наличие CO_2 в ВСГ понижает парциальное давление H_2, способствует протеканию реакций гидрирования, сопровождающихся выделением тепла, а также усложняет ведение процесса и его аппаратурное оформление. В связи с этим при использовании ВСГ содержание диоксида углерода не должно превышать 0,1–0,2 % (об.).

Оксид углерода растворим в гидрогенизате несколько лучше азота, но все же растворимость его лишь в 1,5–2,5 раза выше растворимости водорода. Происходит его накопление в циркулирующем ВСГ, что требует удаления CO с отдувом. Содержание CO в ВСГ ограничивают 0,5 % (об.). В некоторых термогидрокаталитических процессах необходим ВСГ, содержащий менее тысячных долей объемного процента оксида углерода.

В ВСГ присутствуют водяные пары в количестве, отвечающем условиям насыщения после компрессии. Водород при 35 °С и 6 МПа содержит 0,7 г/м^3 водяных паров, а при той же температуре и давлении 15 МПа – 0,3 г/м^3. Такое содержание водяных паров не оказывает отрицательного влияния на процессы гидроочистки и гидрокрекинга, использующих алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый катализаторы. Если же применяют катализаторы, взаимодействующие с водяным паром (например, катализаторы, содержащие фтор) или отравляющиеся под его действием, то необходима осушка ВСГ до тысячных долей процента.

ВСГ может содержать и кислород, который поступает из водяного пара, используемого в процессе, или из промывной воды. В водороде, получаемом на типовых установках паровой конверсии углеводородов при низком давлении, может быть до 0,3–0,4 % (об.) O_2. В процессах гидроочистки и гидрокрекинга нефтепродуктов, а также в большинстве гидрогенизационных нефтехимических процессов кислород не влияет на протекание реакции или взаимодействует с водородом с образованием воды. В таких процессов содержание O_2 в ВСГ должно быть не более 0,2–0,3 %.

Расход водорода на НПЗ определяют по его мощности, качеству перерабатываемой нефти, требуемому качеству выпускаемых нефтепродуктов и глубине переработки нефти.

Потребность в водороде при глубокой переработке, например 12 млн т нефти/год с использованием термогидрокаталитических процессов, превышает 200 тыс. т в год. Несмотря на увеличение количества водорода, получаемого в процессе каталитического риформинга бензинов, потребность в водороде необходимо удовлетворять за счет специальной установки по производству водорода. Такой установке необходимо более 600 тыс. т/год сырья и топлива, что составляет 5,5 % объема перерабатываемой нефти. Такое количество нефтезаводских газов вряд ли может быть получено на НПЗ, поэтому в качестве сырья необходимо использовать природный газ, бензин (для парового риформинга) или мазут (для парокислородной газификации).

Прогнозы будущего объема производства водорода на НПЗ, безусловно, носят приближенный характер. В них трудно учесть возможные изменения в технологии переработки нефти, производстве водорода и в смежных отраслях — моторостроении, атомной и теплоэнергетике, энергетике и т. д. Даже с учетом приближенного характера прогнозов следует ожидать значительного роста производства водорода при переработке нефти. И в будущем на большинстве предприятий, перерабатывающих сернистые и высокосернистые нефти, будут необходимы мощные установки по производству водорода.

6.4.6.1. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА МЕТОДОМ ПАРОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Химизм и параметры процесса. Конверсию углеводородов водяным паром описывают следующими обратимыми реакциями (если сырье — метан):

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 - Q_1;$$
$$CO + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 + Q_2,$$

причем $Q_1 > Q_2$.

Связь между основными параметрами режима процесса (давлением, температурой и соотношением пар : метан) представлена на рис. 6.27. Расход пара на конверсию метана должен быть не ниже 2 : 1, чтобы предотвратить выпадение углерода, но такое отношение не применяют, поскольку в этом случае пар необходимо добавлять на стадии паровой конверсии оксида углерода. В реакторе паровой конверсии на подачу из-

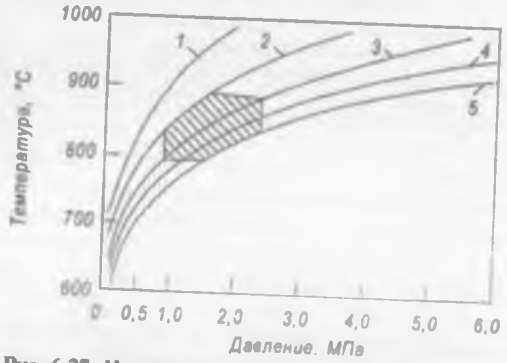


Рис. 6.27. Параметры технологического режима процесса производства 98%-го ВСГ на современных установках (заштрихована область принятых режимов): пар : газ: *1* = 2,0; *2* = 3,0; *3* = 4,0; *4* = 5,0; *5* = 6,0

быточного пара расходуют дополнительную теплоту, но ее возвраща в котле-утилизаторе. При подаче избыточного пара улучшается тепло передача. Поэтому обычно на 1 м^3 метана при низком давлении расхо не менее 3 м^3 пара, а при давлении 2 МПа его требуется 4–5 м^3. Выб режима паровой конверсии ограничен не только расходом пара, но и температурой и давлением. Максимально достижимая температура процес са зависит от качества стали, диаметра реактора, допустимых теплонапря ний поверхности реакционных труб и, особенно, от давления проце На большинстве современных установок температуру процесса подде живают в пределах 830–880 °С.

Выбор давления обусловлен, прежде всего, возможностью использовать теплоту конденсации непрореагировавшего водяного пара для регенерации раствора в системе очистки газа от CO_2. При давлении ниже 0,7–1,0 МПа использовать эту теплоту практически невозможно. Сжатие сырья по сравнению с компримированием водорода позволяет сократить расход энергии пропорционально увеличению объема газа в процессе паровой конверсии. Повышение давления интенсифицирует массообмен и теплопередачу в реакторах и теплообменниках установки производства водорода. Обычно паровую конверсию метана проводят при давлении 1,2–3,0 МПа несмотря на то, что повышение давления смещает равновесие реакции паровой конверсии метана в неблагоприятную сторону.

Для достижения требуемой концентрации водорода при увеличении давления повышают температуру процесса и расход пара (особенно если стремятся получить 98%-ный H_2), но это приводит к необходимости применения реакционных труб из высоколегированной стали. В связи с этим производство водорода в настоящее время ведут при давлении не выше 2,5 МПа. Ограничения по содержанию H_2, температуре и давлению процесса при выборе режима паровой конверсии метана справедливы и при конверсии нефтезаводских газов и бензина.

Типичные ***характеристики режима конверсии метана*** с одновременным выводом водорода из зоны реакции следующие:

Давление, МПа	1,2–[illegible]
Температура, °С	830–[illegible]
Соотношение пар : метан	2 : [illegible]
Парциальное давление H_2 в остаточном газе, МПа	0,[illegible]
Температура нагрева парометановой смеси, °С	4[illegible]
Состав остаточного газа, % (об.):	
H_2	15,2
CO	17,5
CO_2	39,6
CH_4	3,5
H_2O	24,2
Степень конверсии CH_4	0,[illegible]
Степень извлечения H_2	0,93
Выход, м^3/м^3:	
водород (100%-ный)	3,[illegible]
остаточный газ	1,65

Катализаторы паровой конверсии углеводородов предназначены не только для ускорения основной реакции, но и для подавления побочных, к которым следует отнести расщепление углеводородов

с выделением углерода на катализаторе. Этим реакциям противостоит газификация углерода водяным паром.

Катализаторы паровой конверсии углеводородов оценивают по совокупности свойств: активности, селективности, коэффициенту гидравлического сопротивления, прочности, устойчивости при длительной эксплуатации.

Они содержат активный компонент, промоторы и носитель. В качестве активного компонента современных катализаторов в основном используют никель. Палладий, платина, родий и рутений хотя и эффективнее никеля, но значительно дороже.

Готовый катализатор (независимо от способа его приготовления) прокаливают при температуре 400–500 °С для перевода солей никеля в форму оксидов, и в таком виде катализатор поступает на установку производства водорода. Газ, полученный после конверсии оксида углерода и очистки его от диоксида, содержит от 0,2 до 0,5 % (об.) CO и до 1% (об.) CO_2. Использование такого газа для целого ряда процессов нефтепереработки нерационально, а иногда даже невозможно.

С целью очистки газа от примесей оксидов углерода проводят реакции метанирования:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O + 206 \text{ кДж};$$
$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O + 165 \text{ кДж}.$$

Технологическая схема. Схемы всех современных установок для производства водорода по технологии паровой каталитической конверсии углеводородов включают такие стадии, как: подготовка сырья, паровая конверсия углеводородов, конверсия оксида углерода и очистка полученного водорода. Необходимый элемент схем большинства установок — технологические узлы получения и использования пара и теплоты. В состав установок часто включают компрессоры для сжатия сырья и водорода. К числу лидеров в разработке подобных технологий относят компании "*Haldor Topsoe*" и *UOP*.

Схема одной из наиболее распространенных установок для производства водорода по технологии паровой каталитической конверсией нефтезаводского газа показана на рис. 6.28. Нефтезаводской газ сжимают компрессором *10* до 2,6 МПа, подогревают в *7* до 300–400 °С и подают в реакторы *3* и *2* для очистки от сернистых соединений. В случае использования в качестве сырья бензина последний подают насосом, смешивают с ВСГ, испаряют и подогревают до той же температуры. При использовании природного газа к нему также добавляют ВСГ. К очищенному газу в смесителе *11* подкачивают перегретый до 400–500 °С водяной пар, и полученную парогазовую смесь подают на паровую каталитическую конверсию углеводородов (в некоторых случаях парогазовую смесь дополнительно подогревают).

Конверсию углеводородов ведут в печи *12* при температуре 800–900 °С и давлении 2,0–2,5 МПа над никелевым катализатором. Реакционные трубы обогревают в радиантной секции печи за счет сжигания отопительного газа. Отопительный газ подогревают до 70–100 °С, чтобы предотвратить конденсацию воды и углеводородов в горелках. Воздух для горения подают с помощью воздуходувки *4* в воздухоподогреватель *6*, где его за счет теплоты отходящих дымовых газов нагревают до 300–400 °С и направляют в горелки.

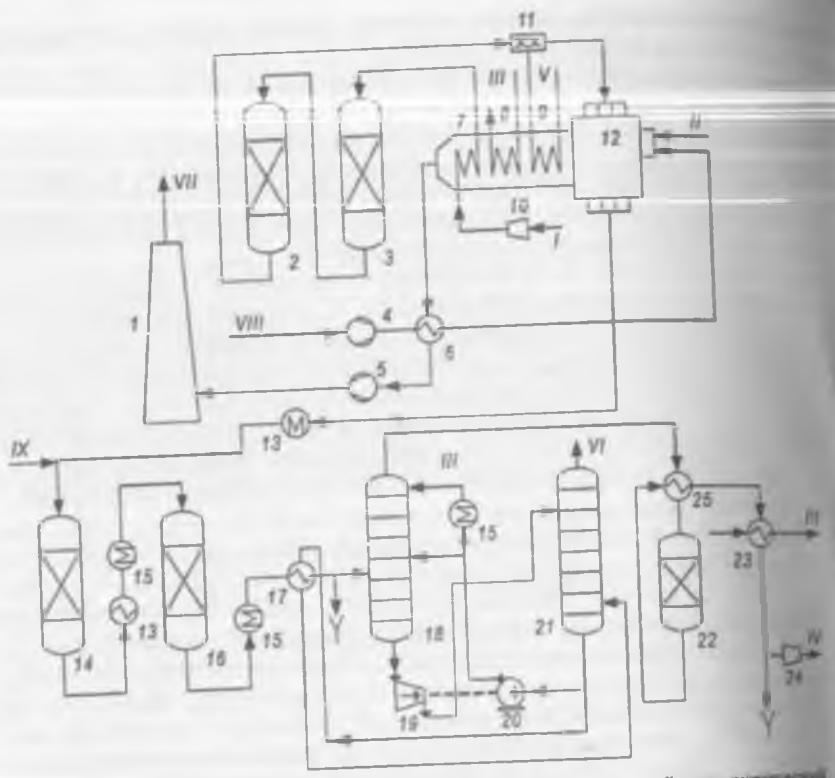


Рис. 6.28. Схема установки для производства водорода паровой каталитической конверсией нефтезаводского газа:

1 — дымовая труба; *2* — реактор поглощения H_2S; *3* — реактор гидрирования; *4* — вентилятор; *5* — дымосос; *6* — теплообменник; *7* — подогреватель сырья; *8* — котел-утилизатор; *9* — пароподогреватель; *10* — компрессор; *11* — смеситель; *12* — печь паровой конверсии; *13* — теплообменник; *14* — реактор среднетемпературной конверсии CO; *15* — подогреватели воды; *16* — реактор низкотемпературной конверсии CO; *17* — теплообменник для нагрева раствора K_2CO_3; *18* — абсорбер для очистки от CO_2; *19* — турбина; *20* — насос; *21* — регенератор; *22* — реактор метанирования; *23* — холодильник; *24* — компрессор для сжатия H_2; *25* — теплообменник; *I* — сырье; *II* — отопительный газ; *III* — вода; *IV* — водород; *V* — пар; *VI* — углекислый газ; *VII* — дымовые газы; *VIII* — воздух; *IX* — химически очищенная вода

Дымовые газы с температурой 950–1100 °С переходят из радиантной секции печи в конвекционную, где установлены котел-утилизатор *8* и пароперегреватель *9* для производства и перегрева пара, а также подогреватель сырья. Дымовые газы отсасывают дымососом *5* и выбрасывают в атмосферу через дымовую трубу *1*. Конвертированный газ, собранный в общий коллектор, направляют в теплообменник *13*, где его охлаждают до 400–450 °С.

Для более тонкого регулирования температуры парогазовой смеси после теплообменника *13* впрыскивают небольшие количества химически очищенной воды или конденсата. Затем парогазовую смесь подают на первую ступень среднетемпературной конверсии оксида углерода над железохромовым катализатором в реактор *14*, после которого температуру парогазовой смеси снижают до 260–230 °С сначала в теплообменнике *13*, а затем в подогревателе воды *15*.

Далее парогазовая смесь поступает на вторую ступень низкотемпературной конверсии оксида углерода в реактор *16* над цинкомедным катализатором. В верхнюю часть (первую по ходу газа) реактора загружают слой отработанного катализатора или поглотительную массу для контрольной очистки парогазовой смеси от сернистых соединений.

Водород после конверсии содержит диоксид углерода и значительные количества непрореагировавшего водяного пара. Парогазовую смесь, охлажденную до 104 °С в подогревателе воды *15* и теплообменнике *17*, направляют на очистку от CO_2 в абсорбер *18* горячим раствором K_2CO_3. При охлаждении газа и в процессе очистки основную часть водяных паров конденсируют. Теплоту конденсации используют для подогрева воды в теплообменнике *15* и для нагрева карбонатного раствора в теплообменнике *17*. Диоксид углерода удаляют регенерированным раствором K_2CO_3 в две ступени (поташный способ). Первая ступень: для удаления основной части CO_2 подают более горячий раствор в середину абсорбера (грубая очистка). Доочистку проводят в верхней части абсорбера, куда подают раствор K_2CO_3, охлажденный в подогревателе воды *15* до 60–80 °С. Теплоту раствора K_2CO_3 используют для подогрева химически очищенной воды. В других схемах охлаждение раствора проводят в воздушном холодильнике. Раствор K_2CO_3, насыщенный диоксидом углерода, поступает в турбину *19*, где его давление снижают с 2,0 до 0,2–0,4 МПа и направляют в регенератор *21*. В результате снижения давления и дополнительного подогрева раствора в теплообменнике *17* диоксид углерода удаляют из раствора и вместе с парами воды выбрасывают в атмосферу. В случае использования CO_2 его охлаждают в конденсаторе-холодильнике (на схеме не показан). После удаления водяных паров и охлаждения диоксид углерода сжимают и передают потребителю. Регенерированный раствор с помощью насоса *20*, приводимого в движение турбиной *19* и электродвигателем, возвращают в абсорбер *18*. Водород после удаления CO_2 подогревают до 300 °С в теплообменнике *25* и направляют на метанирование в реактор *22*, где оставшиеся оксиды углерода гидрируют с образованием метана. После метанирования водород охлаждают сначала в теплообменнике *25*, а затем в холодильнике *23* до 30–40 °С.

Начальное давление процесса перед реактором конверсии углеводородов равно 2,3–2,5 МПа, а давление на выходе из последнего аппарата составляет 1,6–1,8 МПа. Гидрогенизационные процессы на НПЗ осуществляют при давлении 4–15 МПа, поэтому на установке производства водорода имеются компрессоры *24*, сжимающие водород до давления, требуемого потребителем.

Компания "*Haldor Topsoe*" разработала **технологию паровой конверсии углеводородного сырья SRM (Steam Methane Reforming)**, которую отличает от традиционной технологии наличие реактора предриформинга с излучающими стенками, где протекает основной процесс. Эти дополнительные элементы позволили на установке SMR получить водород чистотой 99,5 % при высокой температуре на выходе из печи и с низким соотношением пар : углерод. Данные технологии используют более 100 установок.

В последние годы компания "*Haldor Topsoe*" усовершенствовала эту технологию, установив параллельно с печью парового риформинга дополнительный реактор, позволяющий существенно увеличить производительность установки. Технология получила название HTER (Haldor Topsoe Exchange Reformer).

6.4.6.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

В связи с ростом доли термогидрокаталитических процессов в общей схеме нефтеперерабатывающих предприятий, а также с увеличением потребностей в высококонцентрированных ВСГ [до 98 % (об.)] резко возросло значение технологий очистки и концентрирования водорода.

В современной нефтепереработке используют три основные технологии улучшения качества (состава и концентрации) водорода: короткоцикловую адсорбцию (КЦА), селективную фильтрацию через полимерные мембраны, криогенное разделение. Выбор той или иной технологии выделения водорода зависит как от ее экономических показателей, так и от возможностей ее расширения в будущем.

Технология КЦА основана на способности адсорбентов при более высоком парциальном давлении в газовой фазе поглощать большие количества примесей, чем при низком. Примеси адсорбируют при более высоком парциальном давлении, а затем десорбируют при более низком. Водород при этом адсорбируют лишь в малом количестве. Процесс циклический, и для обеспечения постоянства состава продуктовых потоков используют несколько (от 4 до 12) адсорберов, работающих в шахматном порядке. Водород с установки КЦА получают, как правило, под давлением, равным примерно давлению сырья. По своей природе разделение КЦА хроматографическое, т.е. самые легкие примеси будут выделяться в продукт первыми, а затем — более сильно адсорбируемые примеси. В этом случае поташный способ отсутствует.

Процесс осуществляют при температуре окружающей среды. Изменение температуры происходит только за счет теплоты адсорбции и десорбции и сброса давления. В каждом адсорбере последовательно осуществляют цикл адсорбции загрязнителей и их регенерацию. В основном режиме один адсорбер всегда работает в режиме адсорбции, в то время как в остальных адсорберах осуществляют сброс (снижение) давления и регенерацию или восстановление (повторное повышение) давления.

Для проведения адсорбции очищаемый ВСГ проходит адсорбер снизу вверх. Очищенный водород выходит из верхней части адсорбера. По окончании адсорбции примеси концентрируют в нижней части адсорбера. В качестве адсорбента используют: молекулярные сита, активированный уголь различной плотности и активированный оксид алюминия. Регенерацию адсорбента проводят при продувке адсорбентов чистым водородом.

Технология селективной фильтрации через полимерные мембраны основана на различии в проницаемости водорода и примесей и включает три последовательных механизма: компонент газовой фазы сначала должен раствориться в мембране, а затем диффундировать через нее в сторону фильтрата. Различные компоненты имеют разные степени растворимости и проницаемости. Растворимость зависит прежде всего от химического

состава мембраны, а проницаемость — от ее структуры. Газы могут иметь высокую проницаемость вследствие их высокой растворимости и высокой скорости диффузии или того и другого вместе. Абсолютные скорости проницаемости меняются в зависимости от типа мембраны. Значения относительной проницаемости (высокая, средняя и низкая) типичных компонентов через мембраны представлены ниже:

высокая ..... H_2, H_2S, CO_2
средняя ..... CH_4, O_2
низкая ..... N_2

Движущей силой как растворения, так и диффузии является разность парциальных давлений сырья и фильтрата по сечению мембраны. Газы с высокой проницаемостью, типа водорода, обогащаются на фильтратной стороне мембраны, в то время как газы с более низкой проницаемостью обогащаются на сырьевой стороне мембраны из-за расхода проникающих компонентов. Первая фракция газа, проникающая через мембрану, будет состоять, прежде всего, из компонентов с самой высокой проницаемостью. Поскольку через мембрану проходит все большее количество сырьевого газа, в потоке фильтрата происходит увеличение относительного количества компонентов с более низкой проницаемостью. Следовательно, выделение водорода более высокой чистоты связано с более низкой полнотой выделения, и наоборот. Влияние чистоты водорода на полноту выделения в мембранных системах более заметно, чем при КЦА или в криогенных системах.

В настоящее время в промышленности используют два типа мембран для улучшения качества водорода: асимметричные и составные. Асимметричные мембраны состоят из двух слоев одного полимера: один слой — плотный, на котором происходит разделение, а другой — микропористый слой подложки для обеспечения механической прочности.

Составные мембраны состоят из двух различных полимеров; фильтрующий полимер наносят как покрытие на полимер подложки.

Технология криогенного низкотемпературного разделения основана на различиях температур кипения (относительных летучестей) компонентов сырья. Водород имеет более высокую относительную летучесть по сравнению с углеводородами. Самой простой и наиболее распространенной версией технологии криогенного процесса является парциальная конденсация, при которой необходимое количество примесей конденсируют в результате охлаждения потока сырья и нагревания продукта и хвостовых газов в сварных алюминиевых многоходовых теплообменниках. Охлаждение, необходимое для процесса, получают за счет эффекта Джоуля–Томсона при дросселировании давления конденсируемых жидких углеводородов. Дополнительное охлаждение, если оно потребуется, может быть получено при использовании внешних холодильников или турбодетандера продуктового водорода.

Технологию КЦА считают наиболее гибкой из трех рассмотренных из-за ее способности поддерживать необходимую чистоту водорода и полноту его выделения при изменении эксплуатационных условий. Она обычно требует наименьшей подготовки сырья.

В последние годы повышенное внимание уделяют возможным комбинациям из трех технологий выделения водорода, особенно в сочетании с мембранным процессом.

Глава 7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СТРУКТУРЕ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Доминирующие направления развития современной российской нефтепереработки — это повышение качества выпускаемых нефтепродуктов и глубины переработки нефти. Все физико-химические процессы нефтепереработки направлены на решение этих двух основных проблем.

7.1. Физико-химические процессы, повышающие качество нефтепродуктов

К самым крупным производствам товарных нефтепродуктов относится производства бензина, керосина, дизельного и котельного топлив. Увеличение объёмов производства котельных топлив и их качества, несомненно не может быть стратегическим направлением развития нефтепереработки, оно способно решать лишь частные, тактические вопросы. Перспективным направлением развития производства является его рентабельность и повышение качества многотоннажных нефтепродуктов, создание и функционирование производственно-технологических комплексов (раздел 2.4.2).

7.1.1. ПРОИЗВОДСТВО АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ С ПОМОЩЬЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В настоящее время повышение нормативных требований к показателям качества автобензинов связано, прежде всего, со снижением значений показателей содержания общей серы, бензола, аренов и алкенов с повышением октанового числа.

К числу наиболее крупнотоннажных производственных процессов, позволяющих повысить качество автомобильных бензинов, относятся такие физико-химические процессы, как каталитический риформинг и гидроочистка. Процесс риформинга позволяет повысить октановое число низкооктанового бензина за счет образования и повышения концентрации, в основном, аренов, а основным назначением процесса гидроочистки является снижение содержания серы в автомобильных бензинах (рис. 7.1). На схеме не указаны вводимые в товарный продукт добавки и присадки. При этом процесс гидроочистки технологически предшествует процессу риформинга, так как сернистые и азотистые

Рис. 7.1. Физико-химические процессы, повышающие качество товарного бензина

соединения низкооктановых бензиновых фракций отравляют катализатор риформинга, а олефины ещё и способствуют его закоксовыванию. Отметим также, что низкооктановые бензиновые фракции включают не только прямогонные и газоконденсатные фракции, но и дистилляты термических процессов, которые богаты олефинами. На современных НПЗ на стадии производства товарной продукции после проведения основного физико-химического процесса — риформинга — используют технологии экстракции аренов из риформата или его каталитической деароматизации. Основная цель проведения процессов на этой стадии — извлечение бензола и других ароматических углеводородов для снижения их концентрации в товарном автомобильном бензине до уровня нормативных требований.

Важнейшую задачу — снижение содержания общей серы в автомобильных бензинах — позволяют решать физико-химические процессы гидроочистки и гидрирования бензиновых фракций каталитического крекинга и ряда термических процессов, которые наряду с обессериванием сырья позволяют (при соответствующих технологических условиях) провести гидрирование алкенов.

Физико-химические процессы изомеризации C_5–C_6 и алкилирования изобутана олефинами позволяют производить практически идеальные компоненты товарных автомобильных бензинов, которые смогут обеспечить необходимый компонентный состав, а также повышение октановых чисел автомобильных бензинов.

7.1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Основной процесс повышения качества дизельного топлива — гидроочистка и гидрирование прямогонных и вторичных (прежде всего, легкого газойля каталитического крекинга) дизельных фракций (рис. 7.2), направленный на снижение содержания серо- и азотсодержащих соединений в дизельных фракциях, а также алкенов. Если в составе "дизельного пула" нефтеперерабатывающего предприятия присутствуют дизельные фракции термических процессов или каталитического крекинга (они содержат значительное количество алкенов и аренов, то их необходимо сначала подвергать гидрированию (гидродеароматизации и гидрооблагораживанию). Если существует сезонная потребность в товарном зимнем дизельном топливе, то в технологической цепочке должен быть задействован и блок гидродепарафинизации.

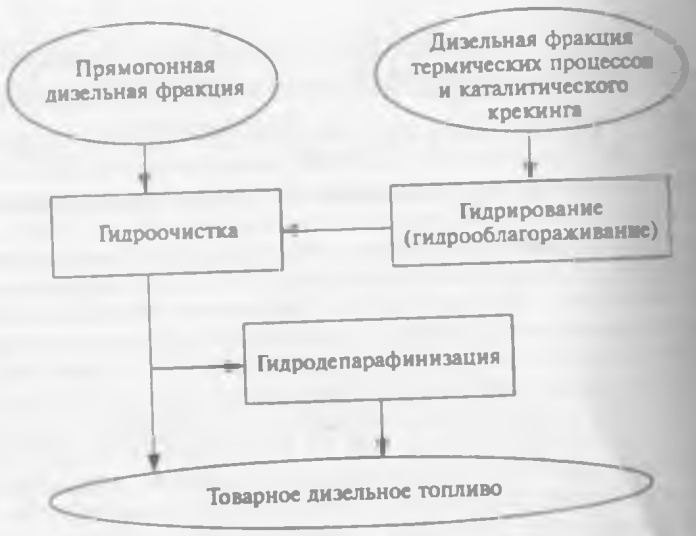


Рисунок 7.2. Физико-химические процессы, повышающие качество дизельного топлива

7.1.3. ПОЛУЧЕНИЕ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА С ПОМОЩЬЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основной процесс, позволяющий повысить качество авиационного керосина, — гидроочистка. Керосиновые фракции термических процессов подвергают гидрированию, как и в случае с дизельными фракциями. В настоящее время нормативные требования по содержанию серы в авиационном керосине не такие жесткие, как для дизельного топлива, поэтому для керосиновых фракций малосернистых нефтей содержание серы < 0,2 % (мас.)

для товарного продукта вполне возможно обеспечить и без проведения процесса гидроочистки. Однако в этом случае необходимо соблюдать уровень показателя по содержанию меркаптанов в керосине. С этой целью строят и эксплуатируют более дешевые установки демеркаптанизации.

7.2. Физико-химические процессы, углубляющие переработку нефти

К физико-химическим процессам, углубляющим переработку нефти, относятся: каталитический крекинг, все виды коксования, гидрокрекинг и висбрекинг. Производство масел и битумов также относят к процессам, углубляющим переработку нефти, хотя основные виды топлив (бензин, керосин и дизельное топливо) в них не получают.

Главная задача при эксплуатации НПЗ — получение нефтепродуктов, рыночная стоимость которых существенно превосходила бы стоимость перерабатываемой нефтесмеси при минимальных затратах и потерях.

Наибольшие трудности возникают при переработке атмосферных (мазута) и вакуумных (гудрона) остатков. Поэтому рассмотрим те поточные схемы НПЗ, которые позволяют наиболее эффективно использовать эти остатки.

7.2.1. ПОТОЧНЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ МАЗУТА

Как известно, мазут — остаточная фракция нефти, начало кипения которой 350 °С. Еще раз напомним, что гудрон — это остаточная фракция нефти, начало кипения которой 500 °С, то есть если мазут подвергнуть вакуумной перегонке, то можно получить вакуумный газойль и гудрон, причем первого получают до 50 % (мас.) от мазута. Вакуумный газойль по качеству лучше мазута, так как содержит минимальные количества соединений тяжелых металлов, отравляющих катализаторы, и смолисто-асфальтеновых веществ. Поэтому вакуумный газойль является более хорошим сырьем для каталитического и гидрокрекинга, чем мазут или гудрон. А вакуумная перегонка мазута остается наиболее рациональным, экономически и технологически обоснованным способом с последующей раздельной, квалифицированной переработкой вакуумного газойля и гудрона.

Вакуумный газойль используется, как уже отмечалось, в качестве сырья каталитического и гидрокрекинга, производства масел. Эти процессы способствуют углублению переработки нефти до 75 %. Существуют и другие варианты переработки мазута (рис. 7.3).

Каталитический крекинг мазута проводят, если он легкий и содержит малые количества металлов и смолисто-асфальтеновых веществ. Перед каталитическим крекингом можно использовать гидроочистку мазута (рис. 7.4), что способствует повышению выхода и качества бензина.

В процессе применяют катализаторы, устойчивые к действию тяжелых металлов. Серьезную проблему представляет повышенное коксоотложение на катализаторе.

Рис. 7.3. Схема возможных вариантов переработки мазута на НПЗ

На некоторых НПЗ применяют гидрокрекинг мазута для получения керосиновых и дизельных фракций. При гидрокрекинге мазута также возникают проблемы повышенного коксообразования и отравления тяжелыми металлами катализатора. Термический крекинг мазута на НПЗ в настоящее время практически не используется.

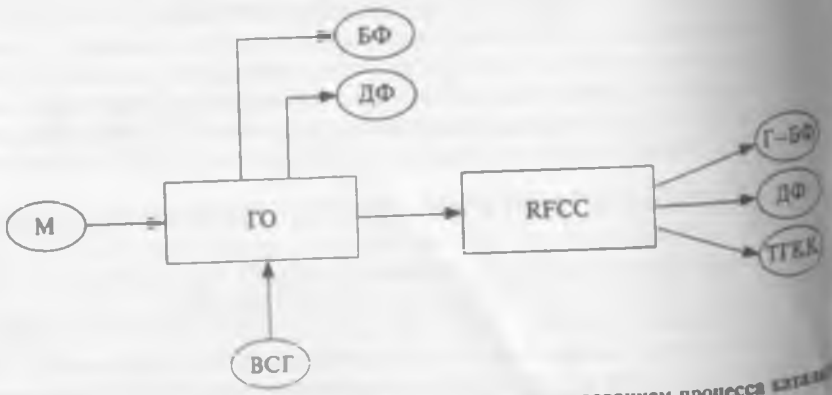


Рис. 7.4. Принципиальная схема переработки мазута с использованием процесса каталитического крекинга:

ГО — установка гидроочистки мазута; RFCC — каталитический крекинг остаточного сырья; М — мазут; ВСГ — водородсодержащий газ; Г — газ; БФ — бензиновая фракция; ДФ — дизельная фракция; ТГКК — тяжелый газойль каталитического крекинга

7.2.2. ПОТОЧНЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ГУДРОНА

Известно, что наиболее трудно в светлые нефтепродукты перерабатывается гудрон. Наименее затратный процесс его переработки — это висбрекинг. Снижение вязкости гудрона в десятки раз и превращение его в котельное топливо в результате висбрекинга высвобождает большое количество разбавителей, необходимых для регулирования вязкости товарного продукта. Вязкость гудрона снижается, так как при висбрекинге образуется небольшое количество светлых компонентов нефтепродуктов. К разбавителям гудрона (без висбрекинга) относят различные дизельные фракции. Эти фракции, если на НПЗ имеется висбрекинг, можно использовать в качестве компонента дизельного топлива после гидроочистки и гидрирования. Однако этот процесс приводит к небольшому увеличению глубины переработки нефти, так как его целевой продукт — компонент котельного топлива.

На схеме, представленной на рис. 7.5, даны возможные варианты переработки гудрона на НПЗ. Кроме висбрекинга наименее эффективен и перспективен вариант с газификацией гудрона как процесса, углубляющего переработку нефти. Деасфальтизация гудрона не относится к процессам, углубляющим переработку нефти. Кроме того, это физический процесс. В данном разделе мы поместили его как один из процессов переработки гудрона для получения сырья каталитического и гидрокрекинга, а также для получения остаточных базовых масел. Важным процессом переработки гудронов является производство битумов, позволяющее получать основной вяжущий компонент, входящий в состав покрытий автомобильных дорог, а также важнейшие строительные и кровельные материалы. Битумное производство углубляет переработку нефти, хотя не способствует увеличению светлых нефтепродуктов.

Наиболее востребованы сегодня варианты переработки гудронов, включающие два процесса: коксование и гидрокрекинг. Так, если нефть стоит до 90 долл. США за баррель, то экономически оправдано проведение процесса коксования, если она дороже, то лучше строить различные варианты процесса гидрокрекинга. Недостаток внедрения технологий коксования — низкая цена кокса; недостаток процесса гидрокрекинга — очень высокие капиталовложения при необходимости использования дорогостоящего металлоемкого оборудования из-за высокого давления и присутствия водорода.

Очень перспективны процессы гидрокрекинга с движущимся слоем катализатора.

Итак, выбирая рациональную схему переработки нефтяных остатков, необходимо принимать во внимание целый ряд различных факторов, учитывающих:

— качество и цену доступного для переработки сырья;
— необходимую гибкость производства для переработки другого типа сырья;
— доступность, объёмы рынков сбыта и стоимость нефтепродуктов;
— технологическую возможность интеграции новых процессов в действующую схему предприятия;

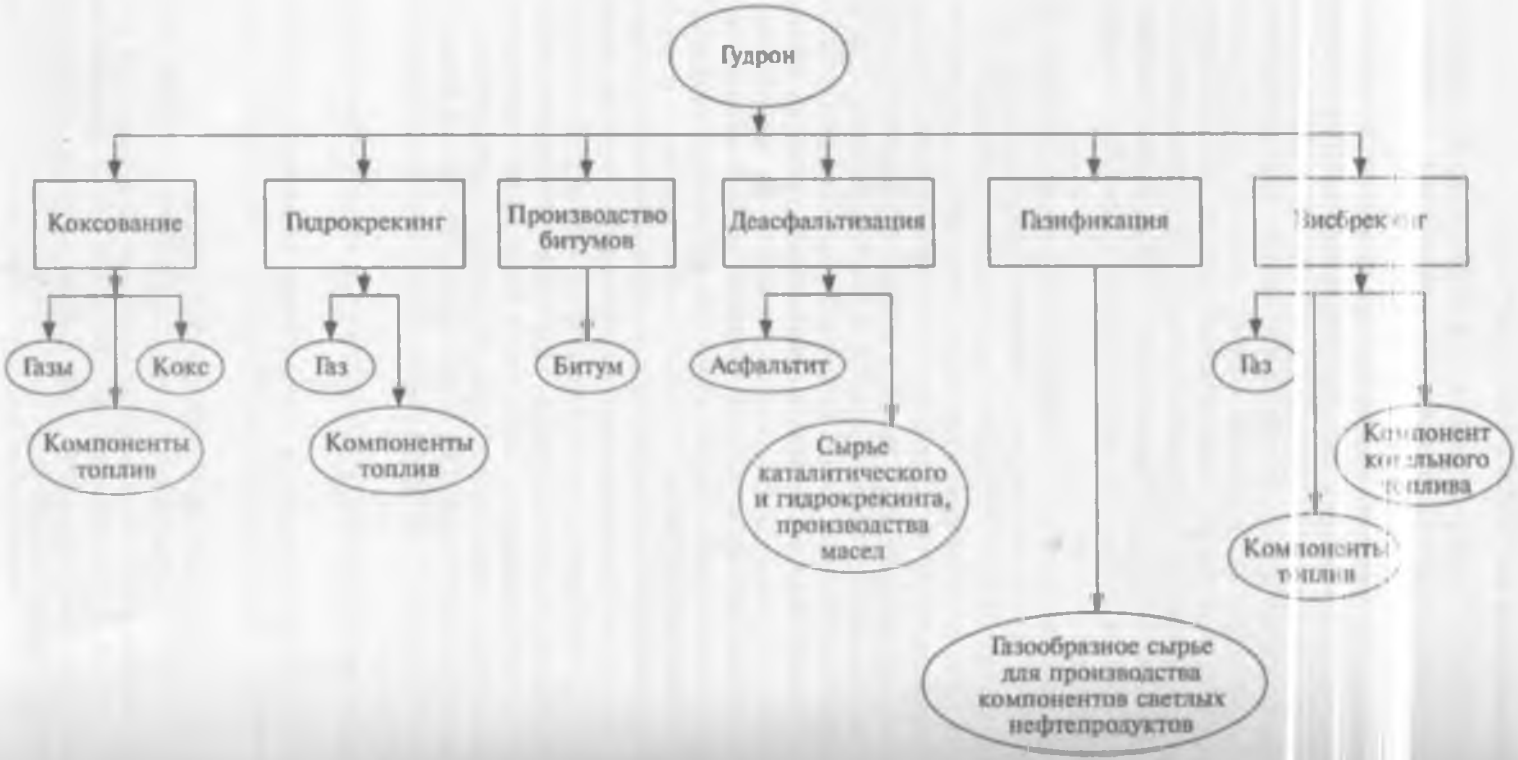


Рис. 7.5. Возможные варианты переработки гудрона на НПЗ

— рентабельность введения новых процессов с учётом капитальных и эксплуатационных затрат, степени загруженности установки.

В последние годы нефтепереработчиками определены роль и место различных физико-химических процессов нефтепереработки и их оптимальное сочетание по мере повышения глубины переработки нефти (ГПН) за счёт переработки нефтяных остатков. Примерное изменение набора вторичных процессов при увеличении ГПН показано в табл. 7.1.

Таблица 7.1. Структура физико-химических процессов переработки нефти при разной глубине ее переработки (% к первичной переработке нефти, данные ОАО "ВНИИ НП")

Процесс	Глубина переработки нефти, %		
Первичная переработка нефти	100	100	100
Процессы, направленные на облагораживание нефтепродуктов, всего	24,9	25,6	26,7
В том числе:			
каталитический риформинг	6,6	6,8	7,3
гидроочистка средних дистиллятов	17,2	17,7	18,6
В том числе:			
вторичного происхождения:	0,9	1,5	4,6
каталитическая депарафинизация дизельных топлив	3,8	4,3	4,8
производство высокооктановых компонентов бензина	1,1	1,1	0,8
Процессы, направленные на углубление переработки нефти, всего	31,7	39,5	52,9
В том числе:			
термический крекинг дистиллятного сырья	1,4	2,5	4,3
каталитический крекинг дистиллятного сырья	6,6	11,5	13,4
легкий гидрокрекинг при 5 МПа	3,5	4,7	—
глубокий гидрокрекинг вакуумного газойля и гудрона	5,2	6,3	20,2
висбрекинг гудрона	7,0	4,3	—
замедленное коксование	8,0	10,2	14,4
коксование в кипящем слое (Flexicoking)	—	—	0,6
Прочие процессы, всего	10,1	12,0	14,8
В том числе:			
производство битума	6,0	6,8	7,6
производство серы	0,6	0,8	1,1
производство водорода	1,0	1,5	2,6
экстракция сырья для технического углерода	0,2	0,2	0,2
ГФУ	2,3	2,7	3,3
Итого	66,7	77,1	94,4

Анализируя данную таблицу, можно сделать вывод о том, что с увеличением глубины переработки нефти с 66,7 до 94,4 % повышается доля процессов, направленных на рост ГПН с 31,7 до 52,9%. Среди процессов, углубляющих переработку нефти, возрастает роль замедленного коксования и глубокого гидрокрекинга.

Причем объем внедрения этих процессов определяется необходимостью увеличения выработки светлых нефтепродуктов.

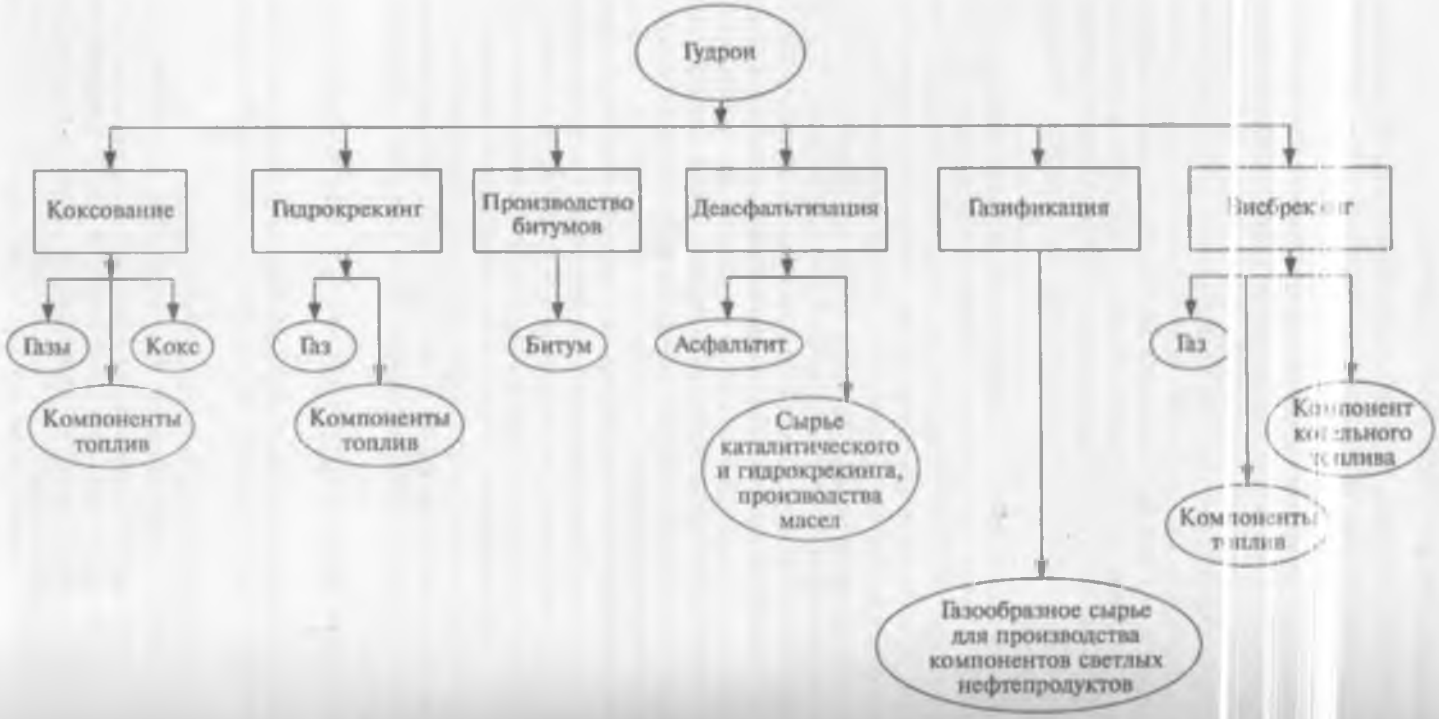


Рис. 7.5. Возможные варианты переработки гудрона на НПЗ

— рентабельность введения новых процессов с учётом капитальных и эксплуатационных затрат, степени загруженности установки.

В последние годы нефтепереработчиками определены роль и место различных физико-химических процессов нефтепереработки и их оптимальное сочетание по мере повышения глубины переработки нефти (ГПН) за счёт переработки нефтяных остатков. Примерное изменение набора химических процессов при увеличении ГПН показано в табл. 7.1.

Таблица 7.1. Структура физико-химических процессов переработки нефти при разной глубине ее переработки (% к первичной переработке нефти, данные ОАО "ВНИИ НП")

Процесс	Глубина переработки нефти, %		
Первичная переработка нефти	100	100	100
Процессы, направленные на облагораживание нефтепродуктов, всего	24,9	25,6	26,7
В том числе:			
каталитический риформинг	6,6	6,8	7,3
гидроочистка средних дистиллятов	17,2	17,7	18,6
В том числе:			
вторичного происхождения:	0,9	1,5	4,6
каталитическая депарафинизация дизельных топлив	3,8	4,3	4,8
производство высокооктановых компонентов бензина	1,1	1,1	0,8
Процессы, направленные на углубление переработки нефти, всего	31,7	39,5	52,9
В том числе:			
термический крекинг дистиллятного сырья	1,4	2,5	4,3
каталитический крекинг дистиллятного сырья	6,6	11,5	13,4
легкий гидрокрекинг при 5 МПа	3,5	4,7	—
глубокий гидрокрекинг вакуумного газойля и гудрона	5,2	6,3	20,2
висбрекинг гудрона	7,0	4,3	—
замедленное коксование	8,0	10,2	14,4
коксование в кипящем слое (Flexicoking)	—	—	0,6
Прочие процессы, всего	10,1	12,0	14,8
В том числе:			
производство битума	6,0	6,8	7,6
производство серы	0,6	0,8	1,1
производство водорода	1,0	1,5	2,6
экстракция сырья для технического углерода	0,2	0,2	0,2
ГФУ	2,3	2,7	3,3
Итого	66,7	77,1	94,4

Анализируя данную таблицу, можно сделать вывод о том, что с увеличением глубины переработки нефти с 66,7 до 94,4 % повышается доля процессов, направленных на рост ГПН с 31,7 до 52,9%. Среди процессов, углубляющих переработку нефти, возрастает роль замедленного коксования и глубокого гидрокрекинга.

Причем объем внедрения этих процессов определяется необходимостью увеличения выработки светлых нефтепродуктов.

Предельная глубина переработки нефти может быть достигнута в схеме с максимальным включением процессов глубокого гидрокрекинга гудрона. Изменение набора физико-химических процессов при углублении переработки нефти существенно влияет на компонентный состав компаундированных товарных нефтепродуктов.

Благодаря оптимальному подбору мощностей отдельных установок возможно достижение наиболее благоприятных соотношений выходов автомобильного бензина, дизельного и реактивного топлив при обеспечении их высокого качества.

На рис. 7.6 представлен приблизительный вклад основных физико-химических процессов переработки нефтяных остатков в общемировую мощность установок их конверсии (каталитический крекинг, в основном, вакуумного газойля).

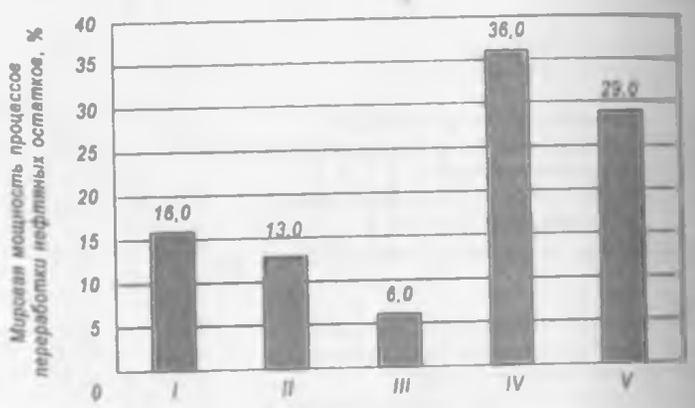


Рис. 7.6. Вклад основных физико-химических процессов переработки нефтяных остатков в общемировую мощность установок их конверсии:

I — каталитический крекинг; *II* — глубокий гидрокрекинг гудрона в стационарном слое катализатора; *III* — глубокий гидрокрекинг гудрона в "кипящем" слое катализатора; *IV* — висбрекинг гудрона; *V* — коксование гудрона

Наибольший вклад вносят висбрекинг и коксование гудрона — наиболее дешевые способы переработки гудрона. Далее идет процесс каталитического крекинга и глубокий гидрокрекинг гудрона в стационарном слое катализатора. Наиболее перспективной, но дорогостоящей представляется технология глубокого гидрокрекинга в кипящем слое катализатора, а также технология глубокого гидрокрекинга в движущемся слое катализатора (на рис. 7.6 не представлена). Первая установка на основе этой технологии заработала в Италии в 2013 г.

Технологии глубокого гидрокрекинга гудрона и коксования могут дополнять друг друга. Например, остаток после гидрокрекинга можно использовать в качестве сырья для коксования, что позволяет достичь высокой конверсии гудрона.

Выбирая технологию гидрокрекинга (в кипящем неподвижном или движущемся слое катализатора) для переработки гудрона, целесообразно сопоставлять возможности катализаторов по эффективной переработке металлосодержащего сырья и требуемой степени его конверсии (рис. 7.7). Например, технологии с суспензированным катализатором позволяют достигать практически максимальной конверсии гудронов, содержащих значительные количества отравляющих катализатор никель- и ванадийсодержащих соединений.

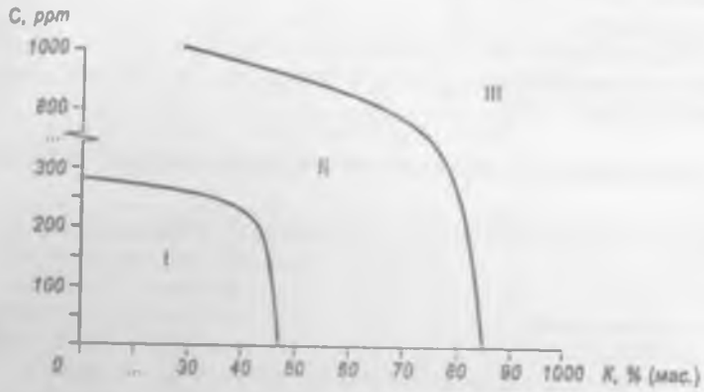


Рис. 7.7. Области, в которых возможны термогидрокаталитические процессы конверсии гудронов различного качества:

C — концентрация металлосодержащих соединений (Ni + V) в сырье; *K* — степень конверсии гудрона: I — глубокий гидрокрекинг гудрона на неподвижном слое катализатора; II — глубокий гидрокрекинг гудрона в "кипящем" слое катализатора; III — глубокий гидрокрекинг гудрона с движущимся слоем катализатора (суспензированным катализатором)

7.2.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СОСТАВЕ КОМБИНИРОВАННЫХ УСТАНОВОК

Физико-химические процессы используют в составе комбинированных установок и производственно-технологических комплексов. При комбинировании нескольких технологических процессов в единую, централизованно управляемую установку в сочетании с укрупнением достигают:

— экономию капитальных вложений в результате сокращения резервуарных парков, трубопроводов, технологических коммуникаций и инженерных сетей, более компактного расположения оборудования и аппаратов, объединения насосных, компрессорных, операторных, помещений для КИП, увеличивая тем самым плотность застройки;

— снижение эксплуатационных затрат в результате уменьшения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды за счет объединения стадий фракционирования, теплообмена, исключения повторных операций нагрева и охлаждения, увеличения степени утилизации теплоты уходящих 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.;

— сокращение потерь нефтепродуктов и объемов стоков и, следовательно, количества вредных выбросов в окружающую среду.

Наиболее часто комбинируют следующие процессы: ЭЛОУ-АВТ/АТ + гидроочистка бензина + каталитический риформинг; гидроочистка вакуумного газойля + каталитический крекинг + газоразделение; сероочистка газов + производство серы; вакуумная перегонка + гидроочистка + каталитический крекинг + газофракционирование; деасфальтизация + гидроочистка + каталитический крекинг; депарафинизация + обезмасливание и др. В середине 70–80-х годов XX столетия в России созданы следующие установки (табл. 7.2):

Таблица 7.2. Набор процессов в составе российских комбинированных технологических установок

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

— неглубокой переработки нефти ЛК-6у производительностью 6 млн т/год;

— углубленной переработки нефти ГК-3 производительностью 3 млн т/год;

— переработки вакуумного газойля Г-43-107 производительностью 2 млн т/год;

— переработки мазута КТ-1, включающей в свой состав комбинированную установку Г-43-107 и секции вакуумной перегонки мазута и висбрекинга гудрона.

Комбинированные установки ЛК-6у, ГК-3, Г-43-107 и КТ-1, построенные на ряде НПЗ страны, показали свою высокую эффективность. Так, по сравнению с набором отдельно стоящих установок на комбинированной установке КТ-1 капитальные и эксплуатационные затраты ниже на 36 и 40 % соответственно, площадь застройки меньше в 3 раза, а производительность труда выше в 2,5 раза.

Глава 8

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО НЕФТЕПРОДУКТОВ

В первой части книги "Технология переработки нефти" была рассмотрена экологическая безопасность процессов первичной переработки нефти. Поэтому в данной главе будут показаны те дополнительные мероприятия, которые необходимы на НПЗ с введением физико-химических процессов. Современные проблемы экологической безопасности физико-химических процессов переработки нефтегазового сырья включают решения таких двух важнейших экологических задач, как:

— проведение природоохранных мероприятий непосредственно на технологических установках и объектах общезаводского хозяйства (ОЗХ) НПЗ для уменьшения загрязнения окружающей среды;

— улучшение экологических свойств нефтепродуктов.

8.1. Основные экологические аспекты физико-химических процессов переработки нефтегазового сырья

Добавление к процессам первичной переработки нефти физико-химических приводит к увеличению количества загрязнений окружающей среды. Прибавляются также дополнительные объекты общезаводского хозяйства (ОЗХ), которые являются источниками загрязнений. Поэтому чем больше на НПЗ установок физико-химических процессов, тем сложнее предприятию вписываться в нормы, установленные законом. Чем сложнее технологическая схема завода, тем больше на НПЗ надо применять мало- и безотходные процессы.

Безотходное производство предполагает создание оптимальной схемы с замкнутыми материальными и энергетическими потоками, а производственный цикл организуют таким образом, чтобы все воздушные и водные потоки, содержащие загрязнители, были изолированы от окружающей среды и действовали бы в замкнутом контуре, проходя

через специальные системы их утилизации и переработки в товарные формы продукции, не оказывая отрицательного воздействия на среду обитания.

Из-за несовершенства физико-химических процессов переработки НГС, их аппаратурного оформления нефтеперерабатывающие производства допускают большое количество безвозвратных потерь нефти и нефтепродуктов, которые в результате значительных объемов перерабатываемого сырья (нефтесмеси) составляют сотни тысяч тонн различных веществ в год.

В результате создания высокоинтенсивных физико-химических процессов по глубокой переработке НГС, а также установок большой единичной мощности возникли принципиально новые экологические требования как к принципам создания этих производств, так и к их размещению, а именно:

— обеспечение высокой степени надежности их функционирования во избежание аварийных выбросов вредных веществ в окружающую среду;

— организация оптимальной работы каждого аппарата, системы и всей технологической схемы с учетом совокупных требований энерго- и ресурсосберегающей технологии, экономики и экологии;

— оптимальное сочетание новых установок с ранее действующими на данном заводе нефтеперерабатывающими производствами по объему загрязнителей.

При этом существенно возросли сложность и жесткость связей между аппаратами, что обусловливает наличие высокого уровня надежности и устойчивости работы каждой реакционной системы.

8.1.1. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

В санитарном законодательстве РФ основными требованиями являются нормы предельно допустимой концентрации (ПДК) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) веществ в окружающей среде и, прежде всего, — в атмосфере и гидросфере.

Индекс загрязнения атмосферы (ИЗА) позволяет нормировать любой загрязнитель по одному веществу с известной степенью воздействия на окружающую среду. В качестве такого вещества для атмосферы выбран сернистый ангидрид (SO_2):

$$ИЗА = \frac{M_i}{ПДК_i} ПДК_{SO_2},$$

где M_i — масса выбросов i-го загрязнителя; ПДК — предельно допустимая концентрация i-го загрязнителя; $ПДК_{SO_2}$ — предельно допустимая концентрация SO_2

Этот принцип нашел широкое применение при оценке и прогнозировании уровня загрязнения атмосферы с различными модификациями расчетной формулы, в которой учтен класс опасности веществ поправочным коэффициентом (α) и получил развитие в нормативно-методической документации по охране атмосферного воздуха.

Индекс загрязнения водной среды (ИЗВ) позволяет точно также нормировать любой загрязнитель по одному веществу.

В качестве вещества для водной среды был выбран аммиак (NH_3).

Был разработан комплексный индекс загрязнения природной среды (ИЗПС). Поскольку эксплуатация любого производства (технологическая установка или завод в целом) связана с загрязнением как атмосферы, так и водных объектов, ИЗПС содержит две составляющие: $ИЗПС_А$ (индекс загрязнения атмосферы) и $ИЗПС_В$ (индекс загрязнения водной среды):

$$ИЗПС = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\left(\frac{M_{iA}}{ПДК_{iA}}\right)^{\alpha}}{G}\right]\cdot\left(ПДК_{SO_2}\right)^{\alpha}\cdot 10^3 + \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{\left(\frac{M_{iB}}{ПДК_{iB}}\right)^{\alpha}}{G}\right]\cdot\left(ПДК_{NH_3}\right)^{\alpha}\cdot 10^5,$$

где M_{iA} и M_{iB} — масса выбросов i-го загрязнителя в атмосферу и водную среду, т/г; $ПДК_{iA}$ и $ПДК_{iB}$ — предельно допустимые концентрации i-х загрязнителей в атмосфере (мг/м³) и водной среде (мг/л); α — поправочный коэффициент: для веществ первого класса опасности равен 1,7, второго — 1,3, третьего — 1,0 и четвертого — 0,9; G — мощность производства по сырью, т/г; $ПДК_{SO_2}$ и $ПДК_{NH_3}$ — предельно допустимые концентрации SO_2 (мг/м³) в атмосфере (мг/м³) и NH_3 в водной среде (мг/л).

Переход к удельным величинам (отношение $ИЗПС_А$ и $ИЗПС_В$ к мощности производства по сырью) открывает возможность сравнительной оценки производств разной производительности. С учетом разной степени воздействия на природные объекты одних и тех же загрязнителей в воздушной и водной среде обе составляющие ($ИЗПС_А$ и $ИЗПС_В$) расчетного уравнения приведены к одномасштабным величинам. Результаты расчета ИЗПС для установок типичного российского НПЗ приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1. Индексы загрязнения природной среды установками физико-химических процессов

Наименование	$ИЗПС_А$	$ИЗПС_В$	ИЗПС
ЭЛОУ-АВТ-6 (для сравнения)	7,7	2,3	10,0
Гидроочистка бензина	0,6	1,9	2,5
Гидроочистка дизельного топлива	5,4	1,0	6,4
Каталитический крекинг Г-43-107	12,2	4,0	16,2
Висбрекинг	8,1	2,1	10,2
Водородная установка	6,9	0,6	7,5
Производство элементной серы (метод Клауса)	18,1	2,3	20,4
Окислительная битумная	20,5	8,6	29,1

Уровень загрязнения природной среды существенно зависит от объема производства и применяемой технологии. В меньшей степени загрязнение обеспечивают первичные процессы прямой перегонки, в большей — битумная установка. Эти данные показывают, что физико-химические процессы значительно увеличивают количество загрязнений в атмосфере и гидросфере.

В отрасли разработаны и существуют локальные методики, позволяющие оценить выбросы в атмосферу основных загрязняющих веществ, например за счёт их испарения из емкостей хранения низко- и высококипящих нефтепродуктов с учетом теплого и холодного времени суток и года, из аппаратов, регенерирующих катализаторы, работающих под давлением водорода или с обводненными нефтепродуктами и т. п.

8.1.2. ЗАЩИТА АТМОСФЕРЫ

Среди компонентов выбросов производств и объектов НПЗ в воздушную среду (сероводород, сернистый газ, оксиды азота, оксид углерода, углеводороды и другие токсичные вещества) отметим основные загрязнители — это углеводороды и сернистый газ (табл. 8.2). Степень загрязнения воздушной среды зависит от качества применяемого оборудования и уровня используемых технологий, а также от объемов перерабатываемого сырья.

Таблица 8.2. Основные загрязнители атмосферы НПЗ и соответствующие им источники загрязнения

Основные загрязняющие вещества атмосферного воздуха на НПЗ				
NO_2 (1,6 %)*	CO (8,9 %)	C_nH_m (72, 01 %)	SO_2 (14,3 %)	Твердые вещества (0,9 %)
Дымовые трубы технологических печей (–73 %)**	Трубные печи технологических установок (–50 %)	Резервуарные парки (– 30 %)	Дымовые трубы технологических печей (–67 %)	Узлы пневмотранспорта катализаторы (–30 %)
Газомоторные компрессоры (–24 %)	Факельные системы (–18 %)	Технологические установки (–30 %)	Факельные системы (–20 %)	Регенераторы установок каталитического крекинга (– 33 %)
Факельные системы (–3 %)	Реакторы установок каталитического крекинга (–12 %)	Очистные сооружения (–20 %)	Регенераторы установок каталитического крекинга (–13 %)	Факельные системы (–18 %)
	Газомоторные компрессоры (–11 %)	Системы оборотного водоснабжения (–15 %)		Вентиляционные системы (–19 %)
	Битумные установки (–9 %)	Эстакады налива и слива (–5 %)		

* В общем объеме загрязнителей

** %(об.) соответствующего газа (в данном случае NO_x)

Самый интенсивный **источник загрязнения атмосферы углеводородами** — это резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов. С введением на НПЗ физико-химических процессов их количество для хранения и перекачки нефтепродуктов резко увеличивается. Общая вместимость на типовом заводе может составлять до 500 тыс. м^3 и более. Резервуары снабжены дыхательными клапанами, которые сбрасывают небольшое избыточное давление паров нефтепродукта в атмосферу. Попадание в атмосферу углеводородов возможно через открытые люки и неплотности в кровле резервуара.

Кроме указанных, потери нефтепродуктов и загазованности атмосферы углеводородами возможны также от так называемого обратного выдоха. Это бывает в том случае, когда в откачанный до "мертвого" остатка резервуар наливают продукт с более высокой температурой, чем температура остатка в резервуаре. Последний начинает испаряться, насыщая находящийся в резервуаре воздух. При насыщении газового пространства парами нефтепродукта газовоздушную смесь вытесняют в атмосферу. Чем выше температура поступающего продукта и давление его паров, тем больше величина этих потерь.

Для сокращения загрязнения атмосферы при хранении нефтей и нефтепродуктов можно выделить основные существующие способы:

— обеспечение поступлений на завод сырой нефти с давлением насыщенных паров и содержанием минеральных солей, отвечающим утвержденному в нашей стране ГОСТу;

— хорошая стабилизация вырабатываемых на заводах бензиновых компонентов и других легких фракций;

— охлаждение светлых нефтепродуктов, направляемых в резервуары для хранения, до минимально возможной температуры;

— переход на резервуары с плавающими крышами, понтонами или на резервуары, работающие при избыточном давлении;

— оборудование действующих резервуарных парков специальными системами улавливания паров нефтепродуктов.

К крупным источникам загрязнения атмосферы на заводах необходимо отнести очистные сооружения: открытые ловушки, различные отстойные пруды, биологическую очистку и системы оборотного водоснабжения, в которых происходит испарение углеводородов, сернистых соединений и других летучих веществ с зеркала поверхности.

Количество этих сооружений значительно увеличивается при введении в производство физико-химических технологий.

Для снижения выбросов углеводородов из очистных сооружений необходимо усовершенствовать систему оборотного водоснабжения и аппараты воздушного охлаждения, а также заменить нефтеловушки открытого типа закрытыми, полностью или частично герметизированными. Нефтепродукты, поступающие с оборотной водой, в основном испаряются в воздух. Например, в градирнях НПЗ выходят с воздухом через вентиляторы 286 кг/ч углеводородов. Сточные воды, отходящие от барометрических конденсаторов, сбросы охлаждающей воды из конденсаторов смешения паров, образующихся при охлаждении кокса на установках замедленного коксования, и другие — это серьёзные источники загрязнения атмосферы сероводородом. Значительное загрязнение атмосферы углеводородами на заводах происходит также при заполнении товарными нефтепродуктами железнодорожных и автомобильных цистерн и танкеров на наливных эстакадах и причалах.

Сокращения выбросов диоксида серы, получаемого при сжигании топлива в горелочных устройствах технологических печей, достигают в результате:

— перехода на низкосернистое топливо (природный и сжиженный газ);

— удаления соединений серы из газового потока.

Для уменьшения выбросов оксидов азота с установок физико-химических процессов в окружающую среду следует в первую очередь модифицировать процесс сжигания топлива, понижая максимальную температуру пламени и ограничивая избыток воздуха.

С этой целью используют двухступенчатое сжигание, рециркуляцию дымовых газов, сжигание при пониженном избытке воздуха, переоборудование топки, сжигание в псевдоожиженном слое.

К числу наиболее эффективных способов удаления оксидов азота следует отнести:

— каталитическое восстановление (катализатор — платина, палладий, оксид меди на носителе, оксид никеля на оксиде алюминия и др.);

— абсорбцию (водой, растворами щелочей, карбонатов, органических веществ, расплавами карбонатов щелочных металлов и их гидроксидов);

— адсорбцию (активным углем, оксидом марганца, подщелоченными оксидами железа).

Основные источники загрязнения атмосферного воздуха оксидом углерода на НПЗ — это трубчатые печи технологических установок первичной переработки нефти и физико-химических процессов, выбросы которых составляют 50 % от объема общих выбросов.

Наиболее очевидный подход к сокращению выбросов оксида углерода — это предотвращение его образования. С этой целью проектируют форсунки, обеспечивающие хорошее смешение с воздухом, внедряют системы контроля за полнотой сгорания топлива и другие мероприятия. К сожалению, меры, направленные на подавление образования оксида углерода, приводят к повышению концентрации оксидов азота, и наоборот. Поэтому каждый тип устройств для сжигания следует оценивать по выбросам отдельных загрязняющих веществ.

При выделении больших количеств оксида углерода (например, при выжиге кокса в регенераторе) его собирают и сжигают в котлах-утилизаторах. При низких концентрациях CO в выбросе необходимо применять устройства для его каталитического дожигания. Оксид углерода можно избирательно отделить от других газов посредством промывки специальными растворами, например аммиачным раствором формиата меди.

Газы, содержащие твердые частицы, пропускают через циклоны и электрофильтры.

От выбора конструкции горелочного устройства и способа сжигания топлива существенно зависит концентрация вредных веществ в продуктах сгорания, поэтому целесообразно оценивать эффективность горелочных устройств не по максимальной теплоотдаче факела, а по соотношению фактических и допустимых значений теплонапряженности поверхности нагрева. Наименьшую концентрацию загрязняющих атмосферу оксидов азота получают, как правило, при подовой компоновке горелок, а наибольшую — при фронтовой многоярусной.

На современных НПЗ уменьшение выбросов вредных веществ из трубчатых печей установок физико-химических процессов достигают рядом технологических приемов:

— рециркуляцией части продуктов сгорания: дымовые газы на выходе из печи забирают и подают снова в топочное пространство

через щлицы под горелками, через кольцевой канал вокруг горелок или путем подмешивания газов в воздух перед горелками. В результате этого происходит снижение температуры в ядре факела, а также снижение концентрации кислорода, т. е. уменьшение скорости горения, растягивание зоны горения и более эффективное охлаждение этой зоны топочными газами. Следует при этом иметь в виду, что рециркуляция дымовых газов повышает вероятность появления продуктов химического недожига топлива, что вызывает необходимость нахождения оптимальной степени рециркуляции;

— двухступенчатым сжиганием топлива: на первой стадии с недостатком воздуха, а на второй — с избытком. На первой стадии происходит газификация топлива, идущая при неполном его сгорании, которое связано с понижением температуры и большим отводом теплоты из зоны горения; во второй стадии горения топливо сжигают при более низкой температуре, что, соответственно, уменьшает образование оксидов азота, серного ангидрида и канцерогенов;

— впрыском воды или пара в количестве 3–5 % (мас.) от расхода воздуха в зону горения, что также вызывает снижение температуры в топке и позволяет уменьшить содержание вредных веществ в дымовых газах почти в 2 раза.

Для сжигания горючих газов и паров используются факельные системы. При этом все вредные вещества за счет реакций окисления переходят в менее опасные. Факельная установка должна быть всегда готова к приему и обезвреживанию аварийных и периодических сбросов, т. е снабжена постоянно горящими дежурными (пилотными) горелками. Постоянные сбросы необходимо собирать на установке утилизации и возвращать на переработку или использовать в качестве топливного газа. Отметим также, что основную долю вредных веществ установка выбрасывает в течение коротких промежутков времени при залповых выбросах. Радикальной мерой уменьшения выбросов факельными системами может служить прекращение сжигания газов на факелах. К числу наиболее эффективных технологических способов повышения экологической безопасности факельных систем установок физико-химических процессов относят:

— увеличение высоты факельного ствола и подъема факельных горелок;

— оптимизацию количества подаваемого пара для увеличения диапазона бездымного сжигания аварийных сбросов;

— использование современных эффективных горелок, сжигающих до 99 % сбросов.

Существенный вклад в загрязнение атмосферы вносит **эксплуатация установок физико-технологических процессов**. Уменьшение неорганизованных выбросов достигают:

— герметизацией технологического оборудования и коммуникаций;

— кольцеванием продувочных линий и воздушников и последующей утилизацией выбросов;

— заменой открытых дренажей емкостей и аппаратов закрытыми дренированием в емкости.

На установках каталитического крекинга вакуумного газойля потери от выжигаемого кокса при регенерации катализатора составляют 5,0–6,5 % от перерабатываемого сырья.

С ростом доли тяжелого и остаточного сырья в общем объеме сырья каталитического крекинга, а также с ужесточением экологических требований к моторным топливам актуальность проблемы сокращения вредных выбросов в атмосферу на этих установках возрастает. К числу рациональных и перспективных способов совершенствования процесса регенерации необходимо отнести технологии регулируемого окисления CO и связывания SO_2 в объеме регенератора с помощью специальных катализаторов.

При проведении физико-химических процессов переработки нефтегазового сырья, особенно термокаталитических, возможен также выброс пылеобразующих веществ в атмосферу. Так, процессы каталитической переработки нефтяного сырья служат источником выбросов катализаторной пыли. Выбор системы пылеочистки основан на комплексном рассмотрении всего технологического процесса. Методы снижения расхода катализатора путем его извлечения из контактных газов и возврата в реакционную систему устанавливают соответствие между фракционным составом катализатора в системе, скоростью его уноса из псевдоожиженного слоя, интенсивностью истирания и весовой скоростью потери массы. При возврате удаленного катализатора в реакционную систему происходит изменение фракционного состава во времени.

Процессы риформинга и депарафинизации служат источниками загрязнения атмосферы бензолом и другими ароматическими углеводородами, селективной очистки масел — фенолом, процессы замедленного коксования на установках алкилирования и депарафинизации — аммиаком, термического крекинга — непредельными углеводородами и т. д.

8.1.3. ЗАЩИТА ГИДРО- И ЛИТОСФЕРЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ

8.1.3.1. ЗАЩИТА ГИДРОСФЕРЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

По сбросам в водоемы нефтеперерабатывающая промышленность является мощным загрязнителем окружающей среды.

Предприятия нефтеперерабатывающей промышленности располагают обычно вблизи крупных водных бассейнов, и значительные объемы потребляемой воды, ее сбросов вызывают нарушения естественного экологического режима самоочищения природных водоемов.

Объем и качество потребляемой в технологическом процессе воды и состав отводимых в открытые водоемы сточных вод зависят от технологии производства, вида выпускаемой продукции, уровня технического оснащения предприятия, внутри- и внезаводских очистных сооружений и установок. В среднем количество сбрасываемых предприятием загрязнённых сточных вод составляет 2,0–2,5 м³ на 1 т переработанной нефти.

Особенность предприятий нефтеперерабатывающей промышленности состоит в том, что образование сточных вод происходит, как правило, не от изолированных производственных процессов или агрегатов, а как совокупность потоков, собираемых от объектов предприятия в целом. Это обусловливает образование чрезвычайно устойчивых эмульсий и суспензий, что затрудняет их дальнейшую утилизацию. Поэтому наиболее эффективны с природоохранной точки зрения лишь такие технологические мероприятия, которые существенно изменяют как качественный, так и количественный состав сточных вод.

Организация раздельных канализационных систем (разделение сетей) позволяет возвратить в систему оборотного водоснабжения до 97–98 % технологической воды. Перспективными эколого-технологическими мероприятиями являются, в первую очередь, освоение агрегатов большой мощности и использование в оборотных системах биохимически очищенных сточных вод.

Ниже приведены сведения о распределении потоков сточных вод по группам технологических установок (в % от общего количества сточных вод):

Процессы:	
разделения	42,3
очистки	29,0
физико-химические	26,7
Эксплуатация вспомогательных установок и энергосистем	2,0
Всего	100,0

Объем сточных вод (СВ) зависит, главным образом, от структуры технологической схемы завода, его профиля, производительности, глубины переработки нефти, принятой схемы водоснабжения и канализации, степени вовлечения очищенных СВ в оборот. На современных НПЗ объем СВ от эксплуатации технологических установок составляет 50–65 %, остальной — от функционирования объектов общезаводского хозяйства. На объем СВ от физико-химических установок приходится чуть более четверти общего объема.

Большое число групп СВ привело к необходимости разделения их на две системы канализации. В каждую систему направляют СВ, близкие по своему составу.

Одна система канализации предназначена для отведения и очистки нейтральных производственно-ливневых СВ, загрязненных, в основном, нефтепродуктами (которые существуют в воде в плавающем, эмульгированном, адсорбированном, растворенном состоянии или отдельным слоем), взвешенными веществами, различными органическими веществами, растворенными в воде. Общее нефтесодержание этих вод не должно превышать 2000 мг/л. На современных НПЗ этой системе канализации отводят 60–70 % образующихся производственных СВ.

В другую систему канализации поступают эмульсионные и химически загрязненные СВ, содержащие нефтепродукты, механические примеси, реагенты, соли и другие органические и неорганические

вещества (стоки ЭЛОУ, продувочные воды оборотных систем, серн[illegible] щелочные, подтоварные воды сырьевых парков, солесодержащие сто[illegible] продувки котлов-утилизаторов и др). СВ, формирующие [illegible] систему канализации, по составу отличны от первой, и их смешение [illegible] случаев нежелательно.

На НПЗ с большим числом физико-химических процессов перер[illegible] ботки НГС установки замедленного коксования, гидрок[illegible] каталитического крекинга образуются высококонцентрированные СВ содержащие специфические загрязнители: сероводород, аммиа[illegible] фенолы, сульфиды и др. Такие стоки необходимо подвергать ло[illegible] ной очистке до норм, установленных для СВ, поступающих на биох[illegible] мическую очистку.

Для хозяйственно-бытовых СВ в отдельных случаях предусматрив[illegible] отдельную систему канализации с узлом механической очистки.

Кроме перечисленных СВ на НПЗ образуются поверхностные сто[illegible] из дождевых и талых вод, которые обычно загрязнены нефтепродукта[illegible] Эти СВ отводят в сеть дождевой канализации и направляют на биохим[illegible] ческую очистку.

Защита водных бассейнов предусматривает как снижение сброс[illegible] загрязняющих веществ в водоемы, так и рациональное использова[illegible] ресурсов свежей воды. Снижения водопотребления на НПЗ достига[illegible] уменьшением *водоемкости* основных технологических процессов за счет

— более глубокой утилизации теплоты;

— укрупнения и комбинирования физико-химических процессов;

— внедрения аппаратов воздушного охлаждения;

— замены нерегенерируемых реагентов регенерируемыми;

— снижения потребления свежей воды, т. е. дальнейшего развит[illegible] водооборотных систем.

8.1.3.2. ЗАЩИТА ЛИТОСФЕРЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В процессе эксплуатации очистных сооружений, систем водоснабж[illegible] ния и канализации происходит формирование **нефтешлама** — одно[illegible] из самых крупных отходов нефтепереработки. Нефтешлам представл[illegible] собой смесь осадков, выпавших в песколовках, нефтеловушках, флотаторах и прудах (буферных и дополнительного отстаивания), пены, собираемой при флотационной очистке, а также осадков систем оборотного водоснабжения и градирен (табл. 8.3). Основное количество шлама задерживается во флотаторах и нефтеловушках. Нефтешлам отводят в шламонакопители, представляющие собой специально оборудованные земляные амбары глубиной от 2 до 4 м.

Таблица 8.3. Распределение нефтешлама среди объектов НПЗ

Объект НПЗ	Количество нефтешлама, % от общего объема
Нефтеловушки	25–30
Флотаторы	35–45
Резервуары ловушечной нефти	12–15
Нефтеотделители	8–12
Пруды дополнительного отстоя	2,5–5,5
Градирни	3,5–6,5

Шламонакопители занимают большие площади и являются одним из основных источников загрязнения атмосферного воздуха. Объем выбросов углеводородов в атмосферу оценивают в 50 кг с 1 м² площади шламонакопителя в год. Физико-химические процессы вносят серьезный вклад в накопление шлама на заводе.

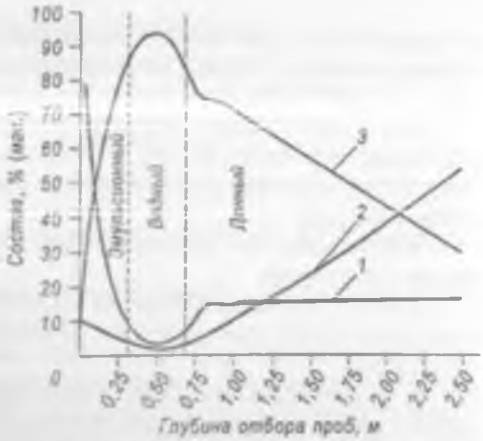


Рис. 8.1. Изменение состава нефтешлама по глубине шламонакопителя:

1 — нефтепродукты; *2* — механические примеси; *3* — вода

В настоящее время в целом на НПЗ России накапливается ежегодно около 600 тыс. т нефтешлама. Обводненные нефтешламы при хранении в шламонакопителях образуют три слоя:

— верхний (эмульсионный) — трудноразделимая эмульсия нефтепродуктов с водой и механическими примесями коллоидных размеров;

— средний (водный) — осветленная вода;

— нижний (донный) — осадок, представляющий собой смесь смолисто-асфальтовых веществ, механических примесей и т. д.

Изменение состава нефтешлама по глубине шламонакопителя изображено на рис. 8.1.

Сегодня проблема переработки и использования нефтешламов — одна из наименее разработанных. На НПЗ отрасли используют следующие методы ликвидации шлама: сжигание, сгущение, частичное вовлечение во вторичную переработку, применение в дорожном строительстве и в производстве керамзита.

В настоящее время основной метод переработки нефтешлама — разделение на установках Альфа-Лаваль. Но при этом обрабатывается только верхняя часть нефтешлама (эмульсионная). Остальное накапливается на территории завода вместе с донным нефтешламом. Переработанный эмульсионный нефтешлам занимает примерно 12–15 % объема шламонакопителей, остальная часть — это сточные воды (водный слой) и донный нефтешлам. Разработка доступной технологии переработки нефтешлама — актуальная технологическая проблема.

Избыточный активный ил на НПЗ получают из нефтесодержащих СВ на биоочистных сооружениях (БОС). Выводимый из аэротенков активный ил представляет собой суспензию, плотно заселенную микроорганизмами, способными адсорбировать на своей поверхности и окислять в присутствии кислорода воздуха органические вещества.

По внешнему виду активный ил представляет собой хлопьевидную массу бурого цвета. Основная стадия обработки активного ила — это его обезвоживание, которое применяют для уменьшения влажности,

а следовательно, объема ила, с целью сокращения затрат на последующее обезвреживание. Перед обезвоживанием активный ил, как правило, уплотняют и стабилизируют.

Под стабилизацией активного избыточного ила подразумевают снижение его способности к загниванию. Наибольшее распространение нашли три способа стабилизации: аэробный, анаэробный и химическая стабилизация.

Обезвоживание активного избыточного ила осуществляют различными способами:

1) естественным путем на иловых площадках, где осадок подсушивают в атмосферных условиях и часть влаги дренируют через основание площадки;

2) аэробно-реагентным кондиционированием с последующим обезвоживанием на иловых площадках. Перед подачей на иловые площадки осадок обрабатывают сульфатом железа (доза 15 %) и известью (доза CaO 20 % на сырое вещество);

3) механическим обезвоживанием на различных машинах: барабанных вакуум-фильтрах, камерных и рамных фильтр-прессах, шнековых центрифугах и ленточных фильтр-прессах.

Разработаны различные приемы утилизации активного ила: сжигание, использование в сельском хозяйстве в качестве удобрения или корма для животных, а также при рекультивации земель, применение в качестве добавок в строительные материалы и др.

При вводе новых физико-химических процессов первостепенное значение имеют знания фактической загрязненности образующихся СВ от данного объекта, их влияние на эффективность работы очистных сооружений и соответствие концентраций загрязняющих веществ установленным проектным требованиям. Поэтому возникает настоятельная необходимость в проведении экологического обследования с целью выявления основных потоков СВ, формирующих их общий сброс, определения качественного состава СВ, их влияния на работу БОС, установления эффективности работы узла локальной очистки технологических сульфидсодержащих конденсатов и разработки норм сброса загрязняющих веществ, содержащихся в СВ комплекса.

В заключение следует отметить, что введение физико-химических процессов на НПЗ связано с использованием новых химических веществ, реагентов, катализаторов и т. д. Это приводит к интенсивной химизации производства, расширению ассортимента загрязняющих веществ при одновременном усилении их токсичности, возникают новые экологические проблемы и необходимость их безотлагательного решения.

Исходя из современных требований к охране окружающей среды, к рациональному использованию водных ресурсов и к качеству сбрасываемых в водоем СВ определена основная экологическая задача нефтепереработчиков — максимально сократить водопотребление, снизить количество загрязненных производственных СВ и повысить эффективность работы очистных сооружений.

8.2. Улучшение экологических свойств нефтепродуктов

8.2.1. ЭВОЛЮЦИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЙ К НЕФТЕПРОДУКТАМ

В главе 1 были рассмотрены экологические требования к топливам, выброс вредных веществ от сгорания которых достигает 80 % от всех выбросов в масштабе города.

Ведущие страны давно озабочены этой проблемой и с каждым годом ужесточают требования к качеству топлив.

В настоящее время многие страны Европы, США, Японии и другие приняли низкие нормы по содержанию серы, аренов, алкенов в топливах на уровне парламентов и правительств. В России также действует технический регламент, по которому все топливо с 2016 г. будет переведено на класс 5, соответствующий мировому уровню.

Рассмотрим, какие изменения коснулись автомобильных бензинов. В короткие сроки многие страны перешли на нормы содержания серы в бензине, не превышающие 10–15 ppm, алкенов — до 14 % (мас.), аренов — до 35 % (мас.), бензола — до 1 % (мас.), кислорода — до 2,3 % (мас.). Это принято на законодательном уровне. Данные нормы — чисто экологические требования, не улучшающие эксплуатационные свойства двигателя, а оздоравливающие окружающую среду. Под эти требования создаются новые технологии, вещества. Например, для обеспечения требований по содержанию кислорода создана промышленность по получению МТБЭ, биоэтанола, МТАЭ и т. д.

Еще недавно не было ограничений на содержание аренов, алкенов, бензола. За последние 10 лет были не только приняты нормы, ограничивающие содержание этих веществ в товарном бензине, но и созданы новые технологии, позволяющие выполнять эти ограничения.

За последние 20 лет можно проследить эволюцию высокооктановых добавок — от тетраэтилсвинца до оксигенатов. Тетраэтилсвинец использовался в качестве высокооктановой добавки для автомобильного бензина, но соединения свинца отрицательно влияли на здоровье людей, поэтому он был запрещен к применению. Последние регламенты запретили все высокооктановые металлосодержащие добавки, хотя в некоторых странах Европы применяют марганцевые соединения. В ряде стран Европы, в Северной Америке, в Азии применяют альтернативные бензину топлива — биоэтанол, сжатый и сжиженный природный и нефтяной газы, водород и др. Эти топлива не образуют значительное количество вредных выбросов при сжигании, но сильно проигрывают автомобильному бензину по другим свойствам.

Альтернативные виды топлива, как считают многие специалисты, могут получить лишь локальное распространение. В частности, газомоторное топливо получит распространение в крупных городах как топливо для муниципального транспорта, городских автобусов, автомобилей, подвозящих продукты в магазины, строительные материалы на объекты и т. п.

Для дизельного топлива ужесточение нормативов коснулось, главным образом, содержания сернистых компонентов. Согласно стандартам ЕЭС, их количество в дизельном топливе снижено в среднем с 350 до 10 ppm. Следует отметить, что для Западной Европы дизельное топливо играет более важную роль, чем для США. В целом в Европе потребление бензина не растёт, в то время как спрос на дизельное топливо возрастает на 1,8–2,3 % в год. Особенно различие характерно для стран Северо-Западной Европы, где потребление бензина в последние годы снижалось на 0,4 % в год, а спрос на дизельное топливо повышался на 2 % в год. В западноевропейских странах в последние пять лет доля "дизельных" автомобилей среди легковых машин возросла с 15 до 27 %.

Для котельного топлива в ЕЭС изменились также нормы по содержанию сернистых соединений — до 1 % (мас.), что повлекло создание новых технологий.

8.2.2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА, УЛУЧШАЮЩИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Как уже отмечалось, для выполнения современных требований к топливам созданы или находятся в стадии завершения новые физико-химические процессы, направленные на уменьшение вредных примесей в товарном бензине и продуктах его сгорания.

Так, например, наибольшее количество серы в товарный бензин вносилось бензиновым компонентом каталитического крекинга. Поэтому был создан процесс его гидроочистки, что позволило сократить содержание серы в бензине в несколько раз. Кроме того, уменьшилось количество алкенов. Развитие низкотемпературной изомеризации и жидкокислотного алкилирования способствует увеличению компонентов товарного бензина, в которых отсутствуют алкены, арены, сернистые соединения.

Введение новых требований к содержанию сернистых компонентов в моторных топливах обусловило модернизацию процессов гидроочистки и появление новых технологических процессов на стадии производства товарной продукции.

Разработаны технологии получения низкосернистого дизельного топлива. Глубокое обессеривание прямогонных дизельных фракций, газойлей коксования, ККФ и висбрекинга осуществляют по двум вариантам:

— в одноступенчатом процессе в двух последовательно расположенных реакторах на никельмолибденовом катализаторе при высоком давлении в присутствии водорода;

— в двухступенчатом процессе с комбинированными каталитическими системами, содержащими оксиды никеля и молибдена с примесями благородных металлов при высоком давлении в присутствии водорода.

Снижение концентрации бензола в автомобильных бензинах возможно следующими способами:

— удалением (ректификацией) бензолообразующей фракции (н. к. — 85 °С) из прямогонного сырья перед риформированием;

— экстракцией бензола из риформата;

— алкилированием образовавшегося в процессе риформинга бензола;

— селективным гидрированием бензолсодержащих фракций в риформате на платиновых катализаторах.

Образование в ходе последнего способа циклогексана, имеющего октановое число смешения по исследовательскому методу 110 (у бензола — 113), практически не приводит к снижению октанового числа фракции риформата н.к. — 90 °С.

8.2.3. ПРОИЗВОДСТВО СИНТЕТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА

Синтетическое жидкое топливо является экологически чистым и поэтому включено в данный раздел.

Производство синтетического бензина. Известны следующие промышленные технологии производства синтетического бензина:

— деструктивная гидрогенизация углей;

—процесс GTL (Gas to Liquid); этот процесс можно рассматривать как производство и керосина, и дизельного топлива;

— производство этанола.

Деструктивная гидрогенизация угля. Деструктивная гидрогенизация углей открыта немецкими химиками Ф. Бергиусом и М. Пиром в 1913 г. Она основана на высокотемпературной обработке угля водяным паром по реакции

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2$$

с дальнейшим получением жидких углеводородов, составляющих синтетический бензин. Эта технология позволила при температуре 450 °С и давлении 30–70 МПа в присутствии водорода получать жидкое топливо.

В 1926 г. немецкие химики Ф. Фишер и Г. Тропш получили синтетическое топливо (синтин) из водяного синтез-газа (газ, состоящий из CO и H_2).

Катализаторы процесса состояли из кобальта, никеля и других металлов VIII группы, осажденных на оксиде алюминия. Совместный процесс синтеза по Фишеру–Тропшу и деструктивной гидрогенизации углей получил промышленное развитие в Германии во время Второй мировой войны: в 1942–1944 гг. производство синтетического жидкого топлива на базе бурых и каменных углей составляло около 5 млн т/год. Затем такое производство успешно функционировало в ЮАР в условиях запрета для этой страны закупок нефти. Однако надо отметить, что топливо, полученное по данной технологии, существенно дороже топлива из нефти. Поэтому установки в Германии были демонтированы в 80-х годах XX века. Позже процесс был восстановлен и получил название Veba Combi Cracking, но в качестве сырья рассматриваются тяжелые нефтяные остатки (см. главу 4).

Производство синтетического жидкого топлива из газа получило название GTL. Применение технологии GTL целесообразно для утилизации газовых ресурсов, которые по тем или иным причинам не могут быть выведены на рынок. Как правило, этот процесс разрабатывают для двух вариантов: на крупных газовых месторождениях или при утилизации

попутного нефтяного газа на нефтяных месторождениях с высоким газовым фактором, а также для переработки газового сырья на штатных промышленных площадках. Производство GTL в промышленных масштабах требует значительных капиталовложений и весьма чувствительно к изменениям цены на нефть. Первый завод был построен в 19[illegible] г. в ЮАР (мощностью 280 тыс. т/год). Традиционные GTL-продукты — это, помимо метанола, уксусная кислота, олефины, диметиловый эфир (используют как компонент дизельного топлива, для производства мочевины, аммиака и минеральных удобрений) и синтетические углеводороды с различной длиной углеродной цепи. Эта технология позволяет производить низкокипящие алканы, алкены, полиоксиметилены, нафту и дистилляты, применяемые как бензин, керосин, дизельное топливо, смазочные масла и парафины. Изменяя условия синтеза, на основе водяного газа получают кислородсодержащие продукты, в частности спирты — метанол и этанол, которые могут быть использованы в качестве компонентов автомобильного бензина, хотя они и имеют определенные недостатки (возможность расслоения при смешении с бензином, гигроскопичность, коррозионную активность, повышенную теплоту испарения.).

В 2010 г. в Катаре запущен завод GTL по технологии компании "*Shell*". Производство состоит из трех частей: окисление природного газа (метана) до синтез-газа при температуре 1300 °С, получение парафиновых дистиллятов (легкого и тяжелого) по реакции Фишера–Тропша на специальном катализаторе и процесс гидрокрекинга и гидродепарафинизации тяжелых парафинов. В результате этих процессов получают следующий примерный выход продуктов, % (мас.):

Бензиновая фракция (легкие парафины)	20–25
Керосин	15–18
Дизельное топливо	30–35
Базовые масла	15–20

Низкооктановую бензиновую фракцию используют как сырье пиролиза с дальнейшим получением этилена или для дальнейшего риформирования с производством высокооктанового компонента автомобильного бензина.

Производство этанола. Одним из первых предложил использование этанола в качестве моторного топлива Г. Форд, который в 1880 г. создал автомобиль (Model T), работавший на этаноле. Однако широкое применение этанола в качестве моторного топлива началось во многих западных странах в 1970-е и, особенно в 1980–1990-е гг., что было обусловлено нефтяными кризисами и резко возросшими требованиями к экологическим свойствам моторных топлив.

Этанол в промышленности получают несколькими способами:

— методом прямой или серно-кислотной гидратации этилена — так называемый синтетический этанол (этилен получают пиролизом газообразного или жидкого видов сырья, полученных из природных газов или нефти);

— гидролизом непищевого растительного сырья — гидролизный этанол;

— ферментативной переработкой пищевого растительного сырья — пищевой этанол.

При производстве этанола методом прямой гидратации этилена используют фосфорно-кислотные катализаторы на твердом носителе; процесс протекает при температуре 260–280 °С и давлении 7–8 МПа. Существенные недостатки процесса — низкая (4–5 %) конверсия сырья за проход, что приводит к необходимости рециркуляции больших количеств непревращенного сырья, а также высокая коррозионная агрессивность катализатора и его унос из зоны реакции. Наилучшими свойствами обладают твердые вольфрамовые катализаторы, но они значительно дороже фосфорно-кислотных. Серно-кислотная гидратация этилена — это процесс достаточно устаревший, и в настоящее время его применяют ограниченно.

Сбраживанием продуктов гидролиза древесины получают гидролизный этанол. Необходимые для сбраживания сахара производят гидролизом древесного сырья — опилок, щепы и других отходов деревообработки. Сырье (целлюлоза), содержащее полисахариды, обрабатывают 5%-ным раствором серной кислоты при 180 °С и 1–1,5 МПа, что приводит к образованию глюкозы, которую затем подвергают спиртовому брожению. Полученный таким образом водный раствор этанола подвергают ректификации. В результате получают спирт этиловый технический с содержанием этанола не менее 96 % (об.).

При получении этанола из пищевого сырья используют такие растительные продукты, как зерно, картофель, сахарный тростник, кукурузу и другие биоматериалы, содержащие крахмал или углеводы. Сущность метода состоит в сбраживании этих продуктов при помощи бактерий, перерабатывающих углеводы в этанол. В тропических районах с 1 га посевов сахарного тростника можно получать свыше 4000 л этанола.

Необходимо отметить, что "чистый" этанол концентрацией 95 % (мас.) и более используют в качестве моторного топлива в сравнительно небольших объемах, наиболее широко используют различные смеси бензина с этанолом, содержащие 5–10 % (мас.). При этом в основном используют этанол, полученный из возобновляемых источников растительного сырья, иногда называемый биоэтанолом. Для производства биоэтанола необходимо значительно больше энергии, чем для производства традиционного топлива (бензина) из нефти. Наиболее широко этанол в качестве моторного топлива используют в Бразилии, что обусловлено значительными возможностями по производству этанола из растительного сырья — сахарного тростника.

Этанол занимает значительное место в производстве моторных топлив в США, его вырабатывают главным образом из кукурузы.

Появление на рынке бензино-этанольного топлива Е 85 [(85 % (мас.) этанола и 15 % (мас.) бензина] привело к необходимости разработки новой концепции автомобиля с гибкой топливной системой. Основным препятствием использования этанола в автомобильном бензине в России служат его высокий акциз, что резко увеличивает стоимость.

Синтетические дизельные топлива. В последнее десятилетие для сжигания в дизельных двигателях начали применять так называемый биодизель — биотопливо на основе растительных или животных жиров (масел), а также продуктов их этерификации. В середине 2008 г. в США работало 149 заводов суммарной мощностью примерно 7,7 млрд л в год. Строилось ещё 10 заводов суммарной мощностью примерно 808,9 млн л в год. В странах Евросоюза биодизель начали производить в 1992 г. К концу 2008 г. в странах Евросоюза было построено 214 заводов по производству биодизеля суммарной мощностью 16 млн т биодизеля в год. Его применяют на автотранспорте в чистом виде и в виде различных смесей с дизельным топливом. В США смесь дизельного топлива с биодизелем обозначают буквой В; число после буквы означает процентное содержание биодизеля. Например, В2 — 2 % (мас.) биодизеля и 98 % (мас.) дизельного топлива, или В100 — 100 % (мас.) биодизеля. Применение смесей не требует внесения изменений в двигатель. Уровень значений цетановых чисел (ЦЧ) ограничен для минерального дизельного топлива 42–45 пунктами, а для биодизеля (метиловый эфир) — не менее 51.

Технология производства биодизеля состоит в проведении реакции переэтерификации растительного масла метанолом, реже этанолом или изопропиловым спиртом (приблизительно в пропорции на 1 т масла 200 кг метанола + гидроксид калия или натрия) при температуре 60 °С и нормальном давлении.

При этом для получения качественного продукта необходимо соблюдать ряд требований:

— после прохождения реакции переэтерификации содержание метиловых эфиров должно быть выше 96 %;

— для быстрой и полной переэтерификации метанол берут с избытком, поэтому метиловые эфиры необходимо очистить от него;

— использовать метиловые эфиры в качестве топлива для дизельной техники без предварительной очистки от продуктов омыления недопустимо. Мыло засоряет фильтр и образует нагар и смолы в камере сгорания. При этом сепарации и центрифугирования недостаточно. Для очистки необходима вода или сорбент;

— заключительный этап — сушка метиловых эфиров жирных кислот. Это необходимо, так как вода способствует развитию микроорганизмов в биодизеле, а также образованию свободных жирных кислот, вызывающих коррозию металлических деталей;

— хранить биодизель более трех месяцев не рекомендовано из-за его разложения.

Наиболее известным биодизельным топливом является рапс-метиловый эфир (РМЭ), получаемый переэтерификацией метанолом, для которого характерны высокие цетановое число и температура вспышки, что повышает его пожаробезопасность. По сравнению с нефтяными дизельными топливами РМЭ имеет лучшую смазывающую способность. В то же время РМЭ отличает низкая теплота сгорания — 37500 кДж/кг (нефтяное дизельное топливо – 42000–43000 кДж/кг), что приводит к снижению мощности двигателя. В настоящее время РМЭ используют в качестве добавки к нефтяному дизельному топливу.

Биодизельное топливо, содержащее моноалкилэфиры жирных кислот, получают взаимодействием спирта (чаще всего метанола) с животными жирами или растительными маслами с образованием оксигенизированных химических продуктов, удовлетворяющих требованиям стандартов ASTM и EPA на топливо.

Биодизельное топливо на базе биоалканов получают термической деполимеризацией источников биомассы в присутствии водорода и катализатора. В процессе гидроочистки водород входит в молекулы триглицеридов точно так же, как метанол, но образует не сложные эфиры, а насыщенные длинноцепочечные углеводородные молекулы, которые обладают хорошими низкотемпературными свойствами. Условия процесса и катализаторы могут быть соответствующе отрегулированы для проведения легкого гидрокрекинга и изомеризации с целью улучшения низкотемпературных свойств продукта.

В качестве дизельного топлива иногда применяют диметиловый эфир (ДМЭ). Его отличает низкое содержание сернистых соединений (до 5 ppm), отсутствие аренов, высокое цетановое число (55–60 пунктов), низкая температура застывания. Однако ДМЭ — газ, требующий специальной технологии заправки на АЗС, безопасного хранения его в автомобиле, а также особой системы подачи в камеру сгорания. Кроме того, у ДМЭ низкая теплота сгорания — 24800 кДж/кг, что увеличивает его расход в 1,5–1,6 раза.

В заключение следует отметить, что токсичность выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) не зависит от происхождения топлива, так как все органические компоненты могут быть полностью окислены в процессе сжигания. Решающее значение имеет режим сгорания (состав топливной смеси и режим принудительного воспламенения). Однако неоспорим факт отсутствия в составе биотоплив соединений серы.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.

Алиев Р. Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М.: Химия, 2010. 308 с.

Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти: Учебное пособие. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.

Ахметов С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: Учебное пособие. СПб.: Недра, 2007. 312 с.

Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим. Часть I. 2000. 224 с.; Часть II. 2001. 415 с.; Часть III, 2003. 504 с.

Глаголева О. Ф., Капустин В. М. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Ч. I. Первичная переработка нефти: Учебное пособие. М.: КолосС, 2005. 399 с.

Гуреев А. А., Азев В. С. Автомобильные бензины. Свойства и применение: Учебное пособие. М.: Нефть и газ, 1996. 444 с.

Гуреев А. А., Азев В. С., Камфер Г. М. Топливо для дизелей. Свойства и применение: Учебное пособие. М.: Химия, 1993. 336 с.

Емельянов В. Е. Производство автомобильных бензинов. М.: Техника, 2008. 191 с.

Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.

Капустин В. М., Кукес С. Г., Бертолусини Р. Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. М.: Химия, 1995. 305 с.

Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Ч. II. Деструктивные процессы: Учебное пособие. М.: КолосС, 2007. 334 с.

Капустин В. М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: КолосС, 2008. 232 с.

Капустин В. М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Ч. I. Первичная переработка нефти: Учебное пособие. М.: КолосС, 2012. 456 с.

Капустин В. М., Карпов С. А., Царев А. В. Оксигенаты в автомобильных бензинах. М.: КолосС, 2011. 336 с.

Капустин В. М., Рудин М. Г., Кудинов А. М. Основы проектирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. М.: Химия, 2012. 440 с.

Капустин В.М., Рудин М. Г. Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, 2013. 496 с.

Карпов С. А., Капустин В. М., Старков А. К. Автомобильные топлива с биоэтанолом. М.: КолосС, 2007. 219 с.

Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Под ред. С. Н. Хаджиева. М.: Химия, 1982. 280 с.

Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие. Л.: Химия. 1985. 280 с.

Маноян А. К. Технология переработки природных энергоносителей: Учебное пособие. М.: Химия, КолосС, 2004. 455 с.

Мейерс Р. А. Основные процессы нефтепереработки: Справочник. СПб.: ЦОП Профессия, 2011. 944 с.

Обрядчиков С. Н. Технология нефти. Ч. 2. М.: Гостоптехиздат, 1952. 408 с.

Рудин М. Г., Самов В. Е., Фомин А. С. Карманный справочник нефтепереработчика. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2004. 334 с.

Скобло А. И., Молоканов Ю. К., Владимиров А. И., Щелкунов В. А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. 3-е изд. перераб. и доп. М.: ООО Недра-Бизнесцентр, 2000. 677 с.

Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. II. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов: Учебник для вузов. М.: Химия, 1980. 328 с.

Самов В. Е. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2002. 292 с.

Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.

Танатаров М. А, Ахметшина М. Н., Фасхудтдинов Р. А. Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия, 1987. 352 с.

Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. В. М. Школьникова. Изд. 2-е. М.: Техинформ, 1999. 596 с.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.

Алиев Р. Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М.: Химия, 2010. 308 с.

Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти: Учебное пособие. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.

Ахметов С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: Учебное пособие. СПб.: Недра, 2007. 312 с.

Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим. Часть I. 2000. 224 с.; Часть II. 2001. 415 с.; Часть III, 2003. 504 с.

Глаголева О. Ф., Капустин В. М. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Ч. I. Первичная переработка нефти: Учебное пособие. М.: КолосС, 2005. 399 с.

Гуреев А. А., Азев В. С. Автомобильные бензины. Свойства и применение: Учебное пособие. М.: Нефть и газ, 1996. 444 с.

Гуреев А. А., Азев В. С., Камфер Г. М. Топливо для дизелей. Свойства и применение: Учебное пособие. М.: Химия, 1993. 336 с.

Емельянов В. Е. Производство автомобильных бензинов. М.: Техника, 2008. 191 с.

Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.

Капустин В. М., Кукес С. Г., Бертолусини Р. Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. М.: Химия, 1995. 305 с.

Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Ч. II. Деструктивные процессы: Учебное пособие. М.: КолосС, 2007. 334 с.

Капустин В. М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. М.: КолосС, 2008. 232 с.

Капустин В. М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Ч. I. Первичная переработка нефти: Учебное пособие. М.: КолосС, 2012. 456 с.

Капустин В. М., Карпов С. А., Царев А. В. Оксигенаты в автомобильных бензинах. М.: КолосС, 2011. 336 с.

Капустин В. М., Рудин М. Г., Кудинов А. М. Основы проектирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. М.: Химия, 2012. 440 с.

Капустин В.М., Рудин М. Г. Химия и технология переработки нефти. М.: Химия, 2013. 496 с.

Карпов С. А., Капустин В. М., Старков А. К. Автомобильные топлива с биоэтанолом. М.: КолосС, 2007. 219 с.

Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Под ред. С. Н. Хаджиева. М.: Химия, 1982. 280 с.

Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие. Л.: Химия, 1985. 280 с.

Маньян А. К. Технология переработки природных энергоносителей: Учебное пособие. М.: Химия, КолосС, 2004. 455 с.

Мейерс Р. А. Основные процессы нефтепереработки: Справочник. СПб.: ЦОП Профессия, 2011. 944 с.

Обрядчиков С. Н. Технология нефти. Ч. 2. М.: Гостоптехиздат, 1952. 408 с.

Рудин М. Г., Самов В. Е., Фомин А. С. Карманный справочник нефтепереработчика. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2004. 334 с.

Скобло А. И., Молоканов Ю. К., Владимиров А. И., Щелкунов В. А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. 3-е изд. перераб. и доп. М.: ООО Недра-Бизнесцентр, 2000. 677 с.

Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. II. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов: Учебник для вузов. М.: Химия, 1980. 328 с.

Самов В. Е. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2002. 292 с.

Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.

Танатаров М. А, Ахметшина М. Н., Фасхудтдинов Р. А. Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия, 1987. 352 с.

Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под ред. В. М. Школьникова. Изд. 2-е. М.: Техинформ, 1999. 596 с.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

Готовится к выходу в свет в IIIквартале 2014 г. учебное пособие:

«Технология производства автомобильных бензинов»
Автор В. М. Капустин

В учебном пособии будут рассмотреныследующие вопросы:

— Современное состояние производства автомобильных бензинов и их роль в экономическом балансе вертикально-интегрированных нефтяных компаний.

— Технические проблемы применения различных присадок и добавок к бензинам и оптимальные варианты их использования.

— Технологические и экологические аспекты применения товарных автомобильных бензинов в двигателях внутреннего сгорания автомобилей.

Книга предназначена для студентов и аспирантов нефтяных и автомобильных вузов и факультетов, представляет интерес для работников топливно-энергетического комплекса, специалистов, работающих в сфере производства добавок и присадок к топливам.

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

Готовится к выходу в свет в 2014–2015 гг. учебное пособие:

Технология переработки нефти»:
В 4-х частях. Часть 4 «Общезаводское хозяйство»
Авторы В. М. Капустин, М. Г. Рудин, А. М. Кудинов

В учебном пособии будут рассмотрены следующие вопросы:

— Прием и транспортировка нефти и нефтепродуктов.
— Приготовление товарной продукции: бензина, топлива для реактивных и дизельных двигателей, котельного топлива, товарных масел.
— Хранение нефти и нефтепродуктов.
— Энергоснабжение НПЗ (теплоснабжение, электроснабжение, топливоснабжение, водоснабжение, канализация, очистка сточных вод).
— Снабжение воздухом и инертным газом. Факельная система.
— Складское хозяйство.
— Основные поточные технологические схемы современных НПЗ.

Данное учебное пособие предназначено для студентов нефтяных вузов и факультетов, специалистов, работающих в области переработки нефти, занимающихся нефтяным бизнесом — от добычи нефти до реализации готовой продукции, а также для экономистов и экологов.

ОАО «ВНИПИнефть» — ведущая в России инжиниринговая компания в области нефтегазопереработки, нефтехимии, нефтегазодобычи

Основанная в 1929 г. компания ОАО «ВНИПИнефть» является лидером на российском рынке инжиниринговых услуг для нефтегазопереработки, нефтехимии,обустройства нефтегазовых месторождений, что подтверждается присвоением ему в 2007–2012 гг. первого места в конкурсах Минрегионразвития РФ среди отечественных проектных, изыскательских и строительных организаций.

ОАО «ВНИПИнефть» оснащено всеми современными средствами проектирования, в том числе системой трехмерного проектирования PDMS. Внедрены системы руководства проектом и контроля за проектом, соответствующие требованиям российских и зарубежных стандартов.

ОАО «ВНИПИнефть» оказывает весь комплекс необходимых на рынке инжиниринговых услуг, включая руководство проектом, выполнение технико-экономических обоснований и базовых проектов, разработку проектной и рабочей документации, оказание услуг по поставке оборудования, осуществление авторского надзора за строительством.

ОАО «ВНИПИнефть» обладает обширным опытом проектирования объектов нефтепереработки и нефтехимии. Всего за 85 лет работы компанией запроектировано 43 нефтеперерабатывающих и нефтехимических завода, более 350 крупнотоннажных технологических установок как по отечественным технологиям, так и по зарубежным лицензиям в России, странах СНГ и за рубежом.

За последние годы по проектам ОАО «ВНИПИнефть» построены и успешно введены в эксплуатацию комплексы гидрокрекинга ОАО «Татнефть», ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», комплекс каталитического крекинга и установка висбрекинга ОАО «ТАИФ-НК», установки легкого гидрокрекинга, изомеризации и алкилирования ЗАО «Рязанская НПК», установки изомеризации и гидроочистки дизельного топлива ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ», нефтехимические комплексы ООО «Сибур» в гг. Тобольске и Перми: установка производства полипропилена ОАО «Нижнекамскнефтехим». По проектам ОАО «ВНИПИнефть» проведена модернизация установок производства этилена ОАО «Нижнекамснефтехим» и ОАО «Казаньоргсинтез».

В ОАО «ВНИПИнефть» накоплен значительный опыт проектирования производств базовых масел, в том числе на основе современных гидрогенизационных процессов. Так, в 2014 г. был успешно пущен в эксплуатацию построенный на основе проекта ОАО «ВНИПИнефть» комплекс гидрокрекинга ОАО «Татнефть», включающий в себя производство базовых масел по технологии компании «ЭксонМобил».

ОАО «ВНИПИнефть» обладает также существенным опытом в области нефтегазодобычи. Был выполнен проект комплекса береговых сооружений подготовки нефти и газа «Сахалин-1», разработана рабочая документация обустройства нефтяного месторождения «Ванкор» ОАО «НК «Роснефть». В настоящее время ведется разработка рабочей документации обустройства месторождения «Хярьяга».

ОАО «ВНИПИнефть» предпринимает усилия для расширения своего присутствия на данном стратегически значимом рынке, тесно сотрудничая с ведущими отечественными и зарубежными компаниями.

Более подробную информацию об ОАО «ВНИПИнефть»
можно найти на сайте компании www.vnipineft.ru

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НЕФТИ И ГАЗА

имени И. М. ГУБКИНА

Базовый вуз нефтегазового комплекса России

Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина — ведущее высшее учебное заведение в системе нефтегазового образования России. Университет зарекомендовал себя как отличная стартовая площадка для профессиональной деятельности инженеров отрасли, является важнейшим научно-исследовательским центром.

Заслуги университета высоко оценены государством; в числе наград: орден Трудового Красного Знамени (1965), орден Октябрьской Революции (1980), Орден Дружбы Социалистической Республики Вьетнам (2000), Орден Труда 3-й степени Социалистической Республики Вьетнам (2010), Благодарность Президента РФ (2010). Тридцать восемь губкинцев удостоены званий лауреатов Ленинской премии в области науки и техники и свыше 300 — званий лауреатов Государственной премии СССР и РФ, премий Правительства РФ.

Университет по праву гордится своими выпускниками, работающими во всех ведущих нефтегазовых компаниях России и мира.

С 1930 г. университет подготовил свыше 90 тысяч дипломированных специалистов, докторов и кандидатов наук. В нашем вузе учатся представители всех 83 регионов России, а также 65 стран мира.

В университете активно применяются инновационные методы обучения и междисциплинарный подход в образовании, а также воссоздана инфраструктура для обучения в виртуальной среде профессиональной деятельности на основе интерактивных полномасштабных тренажеров, компьютерных моделей и систем. Активно развивается направление по обучению студентов на международных магистерских программах совместно с ведущими зарубежными университетами мира.

Системы менеджмента качества университета аттестованы на соответствие требованиям ИСО-9001–2001 TUV NORD CERT.

РГУ имени И. М. Губкина — современный инновационный вуз, один из флагманов высшего технического образования России, получивший в 2010 г. статус «Национальный исследовательский университет» (НИУ).

Кафедра «Химия и технология смазочных материалов и химмотология». Образована в декабре 1949 г. На кафедре изучают химию и технологию производства и применение масел, смазок, специальных жидкостей, оценку качества и сертификацию нефтепродуктов. Основные направления научных исследований — изучение химии углеводородов нефти, разработка и интенсификация технологических процессов производства смазочных материалов, оптимизация применения нефтепродуктов и улучшение их качества.

Кафедра «Технология переработки нефти». Основана в 1930 г. Выпускает инженеров по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология». В процессе обучения студенты овладевают знаниями о современных технологиях и процессах производства нефтепродуктов улучшенного качества и сырья для нефтехимических процессов, изучают каталитические и гидрогенизационные процессы, технологии получения битумов, кокса, технического углерода, разрабатывают технические решения по повышению энергоэффективности работы установок по переработке нефти.

Наш адрес: 119991, Москва, Ленинский пр-т, д. 65
Контакты: Единый многоканальный номер: +7 (499) 507-88-88
Сайт: http:/www.gubkin.ru/

Учебное издание

Капустин Владимир Михайлович
Гуреев Алексей Андреевич

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Часть вторая

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Учебное пособие для вузов

Корректоры: *Ф. И. Ларимбаева, Р. М. Манаева*
Компьютерная верстка: *Т. П. Плитко, М. В. Чепурнова*

Оригинал-макет подготовлен
в ООО «Издательство научно-технической литературы «Монография»».
450075, г. Уфа, пр. Октября, 129/3. Тел.: (347) 292-13-12.
E-mail: monografiya@list.ru

Подписано в печать 14.04.2014. Формат 70 × 100 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Ньютон. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 32.5. Тираж 2000 экз. Заказ 7513.

АНО «Издательство "Химия"».
E-mail: ano_chemy@rambler.ru

ISBN 978-5-98109-099-8