

Технология переработки

нефти и газа

часть ②



Е. В. СМИДОВИЧ

Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности «Химическая технология переработки нефти и газа»



МОСКВА · «ХИМИЯ» · 1980

Смидович Е. В.

Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 3-е изд., пер. и доп. — М.: Химия, 1980 г. — 328 с., ил.

В третьем переработанном издании учебника (2-е издание вышло в 1968 г.) изложены теоретические основы и технология процессов термического крекинга под давлением, коксования, пиролиза, каталитического крекинга и риформинга, гидрооблагораживания и гидрокрекинга. Рассмотрены современные технологические схемы, их аппаратное оформление; приведены типичные материальные балансы, технико-экономические показатели, основы техники безопасности и охраны труда и контроль производства. Описана также технология подготовки и использования заводских углеводородных газов; даны поточные схемы переработки нефти с получением топливных компонентов и сырья для нефтехимического синтеза.

Учебник рассчитан на студентов химико-технологических факультетов нефтяных вузов. Может быть использован инженерно-техническими работниками нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

328 с., 117 рис., 44 табл., список литературы 29 ссылок.

Рецензент: кафедра химической технологии переработки нефти и газа Куйбышевского политехнического института им. В. В. Куйбышева (зав. кафедрой проф. М. Х. ЛЕВИНТЕР)

С $\frac{31406-095}{050(01)-80}$ 95-80-2803020200

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	8
Введение. Общая характеристика и типы вторичных процессов переработки нефтяного сырья	10

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ГЛАВА I. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	20
Тепловые эффекты	20
Рециркуляция непревращенного сырья	23
ГЛАВА II. ОСОБЕННОСТИ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ТИПОВЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	28
Общие принципы устройства реакторов	28
Основные параметры работы термокаталитических реакторов	34
Погоноразделительная аппаратура	44
<i>Рекомендуемая литература</i>	46

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ГЛАВА III. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО СЫРЬЯ	48
Основы термодинамики термического крекинга	48
Основы химизма и механизма термических превращений	52
Основы кинетики термических процессов	61
Основные факторы промышленных процессов термического превращения нефтяного сырья	70
Общие свойства продуктов термического крекинга	73
ГЛАВА IV. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА	76
Термический крекинг под давлением	76
Коксование тяжелого нефтяного сырья	83

Периодическое коксование в кубах	84
Полунепрерывное коксование в необогреваемых коксовых камерах	87
Непрерывное коксование в псевдоожиженном слое (термо-контактный крекинг, ТКК)	96
Пиролиз нефтяного сырья	108
Теоретические основы процесса	111
Промышленное оформление процесса	116
Качество и использование жидких продуктов пиролиза	122
<i>Рекомендуемая литература</i>	124

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ГЛАВА V. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ	125
Алюмосиликатные катализаторы крекинга	126
Основа механизма, химизма и кинетики каталитического крекинга. Теплота реакции	134
Основные факторы промышленного процесса	142
Промышленные установки каталитического крекинга	155
Установки с движущимся крупногранулированным катализатором	155
Установки с псевдоожиженным слоем порошкообразного катализатора	164
Основная аппаратура и оборудование	164
Технологические схемы установок	176
Каталитический крекинг облегченного сырья с целью получения авиакompонента	182
Качество продуктов каталитического крекинга	183
ГЛАВА VI. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ <i>n</i>-ПАРАФИНОВ	186
Каталитический риформинг	186
Основа химизма процесса	187
Катализаторы	191
Теплота реакции	193
Основные факторы процесса	194
Промышленные установки каталитического риформинга	202
Работа установок каталитического риформинга с получением ароматических углеводородов	218
Разделение жидких продуктов риформинга	220
Каталитическая изомеризация легких <i>n</i> -парафинов	226
Основные факторы процесса	228
Технологическая схема установки	230
ГЛАВА VII. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ	232
Общая характеристика и краткая история процессов	232
Гидроочистка дистиллятов	236
Теоретические основы	236
Основные параметры процесса	240
Промышленные установки гидроочистки	243
Гидрообессеривание нефтяных остатков	248

Регенерация катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания	252
Гидрокрекинг нефтяного сырья	254
Общая характеристика процесса	254
Промышленное оформление гидрокрекинга	255
Качество продуктов гидрокрекинга	267
Производство водорода	269
Рекомендуемая литература	273

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАВОДСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ. ЗАВОДЫ ТОПЛИВНОГО И КОМПЛЕКСНОГО ПРОФИЛЯ

ГЛАВА VIII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ЗА- ВОДСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ	274
Характеристика газов	274
Подготовка газов к переработке	277
Разделение газа на компоненты	280
Использование компонентов газа	286
Каталитическое алкилирование изобутана олефинами	287
Использование сероводорода, содержащегося в заводских уг- леводородных газах	304
 ГЛАВА IX. ЗАВОДЫ ТОПЛИВНОГО И КОМПЛЕКСНОГО ПРОФИЛЯ	 307
Поточные схемы переработки нефти по топливному и комп- лексному вариантам	307
Перспективные процессы получения автомобильных бензинов	318
Источники загрязнения окружающей среды при деструктивной переработке нефти	321
Рекомендуемая литература	324
Предметный указатель	325

ПРЕДИСЛОВИЕ

Со времени выхода второго издания 2-ой части учебника «Технология переработки нефти и газа» прошло более десяти лет. Естественно, что за этот период в нефтеперерабатывающей промышленности Советского Союза и других стран произошли большие изменения.

Использование нефти решительно ориентировано на ее глубокую переработку с максимальным отбором высококачественных светлых нефтепродуктов и сырья для нефтехимического синтеза. Таким образом, практически отпадают схемы так называемой неглубокой переработки нефти с отбором 40—50% (считая на нефть) низкокачественного сернистого котельного топлива (крекинг-остаток или даже мазут).

Значительные изменения в баланс нефтей внесла успешная эксплуатация нефтяных месторождений Западной Сибири. К концу девятой пятилетки добыча сибирских нефтей превышала 30% от общей.

Изменение качества типового сырья не могло не отразиться на выборе поточных и технологических схем новых нефтеперерабатывающих заводов. Это должно быть учтено и в курсе «Технология переработки нефти и газа». Например, установки первичной перегонки уфимских НПЗ были приспособлены для переработки более тяжелого сырья: в сибирских нефтях на 15—20% выше содержание широкой бензиновой фракции, а выход остатков снижается более чем на 25%. В итоге мощности установок риформинга стало нехватать. Постепенное увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей вызвало интенсивное развитие гидрогенизационных процессов.

Успехи в разработке новых катализаторов для вторичных процессов переработки нефтяного сырья изменили и технологию этих процессов — режим, аппаратное оформление. Так, внедрение цеолитсодержащих катализаторов крекинга сократило время реакции, привело к коренному изменению конструкции реакторов и повлияло на выход и качество продуктов. Разработка полиметаллических катализаторов риформинга способствовала снижению давления, что позволило перейти к системам с движущимся слоем катализатора.

Повышение требований к качеству нефтепродуктов должно учитывать и экологические соображения (отказ от этиловой жид-

кости, стремление к безотходной технологии переработки сернистого сырья).

Ввиду того, что в программах некоторых нефтяных вузов и факультетов отсутствует курс «Общей химической технологии», автор счел возможным включить в это издание учебника краткое изложение технологии получения водорода конверсией метана и получения серы на основе заводских газов, получаемых при переработке сернистых нефтей. Производство водорода осуществлено пока на ограниченном числе заводов, но в связи с развитием гидрокрекинга получит, очевидно, более широкое распространение.

Автор выражает глубокую благодарность рецензентам — коллективу кафедры химической технологии переработки нефти и газа Куйбышевского политехнического института, руководимой профессором М. Х. Левинтером.

ВВЕДЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ТИПЫ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Предметом настоящего курса является химическая технология переработки нефтяного и газового сырья путем его преобразования под действием высокой температуры (термические процессы), высокой температуры и катализатора (термокаталитические процессы) или только катализатора (низкотемпературные каталитические процессы). Все эти процессы обычно называют вторичными, в отличие от первичного разделения (перегонка с ректификацией) нефти на составляющие и других физических методов разделения нефтяного сырья (экстракция, деасфальтизация, адсорбция, комплексообразование).

Существенной особенностью нефтеперерабатывающей промышленности в X пятилетке явилось изменение топливно-энергетического баланса страны в направлении роста топливно-энергетического потенциала преимущественно за счет гидроэнергии, атомной энергии и дешевых углей. Добываемые нефть и газ все в большей степени используются для производства высококачественных нефтепродуктов и для нужд нефтехимии. Исходя из этого доля нефти и газового конденсата в топливно-энергетическом балансе 1980 г. останется на уровне 1975 г. Если в 1975 г. топочный мазут составлял свыше 20% от общих ресурсов остаточного топлива, то к 1980 г. его доля снизится до 17%, а в дальнейшем будет еще меньше. В то же время должен возрастать абсолютный объем переработки нефти, повышаться отбор светлых нефтепродуктов и их качество.

Этого можно достигнуть только при широком использовании вторичных процессов. Естественно, что прямая перегонка дает только тот выход светлых, который обусловлен природными свойствами нефти. Применение термокаталитических процессов позволяет получать дополнительное количество светлых из тяжелых нефтяных фракций. Например, каталитический крекинг вакуумного газойля (фракция 350—500 °С, составляющая 20—30% масс. на нефть) может дать до 45—50% (масс.) бензина, т. е. дополнительно 10—15% бензина в пересчете на нефть. Одновременно получается фракция легкого газойля, которую после соответствующего облагораживания можно использовать в качестве дизельного топлива. Не менее важной причиной, обуславливающей необходимость вторичных процессов, является то, что прямая перегонка нефтей (в основном парафинистых) не может дать бензин удовлетворительных качеств. Например, октановое число бензина

н. к. — 180 °С из самотлорской (западносибирской) нефти составляет около 53 (по моторному методу), а для бензина из узеньской нефти (Мангышлак, Казахская ССР) всего 37. Процесс каталитического риформинга позволяет получать из таких низкооктановых фракций бензин с октановым числом 85—90 (м. м.), т. е. 95—100 (н. м.).

Вторичные процессы являются также источником получения сырья для нефтехимии (газообразные и жидкие олефины, индивидуальные ароматические углеводороды высокой чистоты), на основе которого производят пластические массы, синтетический каучук, синтетические волокна и другие материалы.

Значительная доля нефтей Советского Союза является сернистыми и высокосернистыми, поэтому все получаемые из них продукты (как первичной перегонки, так и вторичных процессов) содержат сернистые соединения, которые корродируют аппаратуру и детали двигателя, а при сжигании топлива превращаются в сернистый ангидрид, отравляющий атмосферу. Использование гидрогенизационных процессов позволяет (в большей или меньшей степени) перевести эти сернистые соединения в сероводород, который легко удалить из газообразных продуктов переработки с последующим превращением его в серу или серную кислоту.

Четкая классификация вторичных процессов переработки нефтяного сырья затруднительна. Ниже приводится краткая характеристика вторичных процессов, частично сгруппированных по родственным признакам.

Термические процессы. К этим процессам, получившим широкое распространение, относятся:

а) термический крекинг* при повышенном давлении (2,0—4,0 МПа) жидкого (в настоящее время в основном тяжелого) сырья с получением газа и жидких продуктов;

б) коксование тяжелых остатков или высокоароматизированных тяжелых дистиллятов при невысоком давлении (до 0,5 МПа) с получением кокса, газа и жидких продуктов;

в) пиролиз (высокотемпературный крекинг) жидкого или газообразного сырья при невысоком давлении (0,2—0,3 МПа) с получением газа, богатого непредельными углеводородами, и жидкого продукта.

Эта группа процессов характеризуется высокими температурами в зоне реакции — от 450 до 900 °С. Под действием высокой температуры нефтяное сырье разлагается (собственно крекинг). Этот процесс сопровождается вторичными реакциями уплотнения вновь образовавшихся углеводородных молекул.

* От англ. to crack — раскалывать, разламывать (расщепление молекул). В более широком смысле под крекингом подразумевается совокупность реакций разложения и уплотнения, протекающих в этом процессе.

Термический крекинг под давлением применяли ранее для переработки различного сырья—лигроина, газойлей, мазутов—с целью получения автомобильного бензина. При переработке тяжелых нефтяных остатков (полугудроны, гудроны) целевым продуктом обычно является котельное топливо, получаемое за счет снижения вязкости исходного остатка. Такой процесс неглубокого разложения сырья носит название легкого крекинга, или висбрекинга*. Висбрекинг проводят при ≈ 2 МПа и 450—500 °С.

Коксование нефтяных остатков проводят в направлении их «декарбонизации», когда асфальто-смолистые вещества, содержащиеся в исходном сырье, концентрируются в твердом продукте—коксе; в результате получают более богатые водородом продукты—газойль, бензин и газ. Обычно целью процесса является получение кокса, но остальные продукты также находят квалифицированное применение.

Разновидность термического крекинга нефтяных остатков при невысоком давлении—деструктивная перегонка—направлена на получение максимального выхода соляровых фракций при минимальном количестве тяжелого жидкого остатка.

Коксование и деструктивную перегонку проводят при 450—550 °С.

Пиролиз—наиболее жесткая форма термического крекинга. Сырье пиролиза весьма разнообразно. Температура процесса 700—900 °С, давление близко к атмосферному. Цель процесса—получение газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена и пропилена; в качестве побочных продуктов образуются ароматические углеводороды (бензол, толуол, нафталин).

Термокаталитические процессы. К ним относятся:

- а) каталитический крекинг;
- б) каталитический риформинг;
- в) каталитическая изомеризация;
- г) гидрогенизационные процессы (гидроочистка, гидрообессеривание, гидрокрекинг).

Основное назначение каталитического крекинга—получение высококачественного бензина; кроме того, получают газ, богатый бутан-бутиленовой фракцией (сырье для производства компонента высокооктановых бензинов), и газойлевые фракции. Катализаторы—алюмосиликаты, аморфные или более совершенные—кристаллической структуры (цеолиты). По температурному режиму процесс аналогичен термическому крекингу (470—540 °С), но скорость реакций на несколько порядков больше, а качество получаемого бензина гораздо выше.

* От англ. visbreaking — крекинг, понижающий вязкость.

Сущность каталитического риформинга — ароматизация бензиновых фракций, протекающая в результате преобразования нафтенowych и парафиновых углеводородов в ароматические. Продуктами являются высокооктановый ароматизированный бензин или (после соответствующих операций с целью их извлечения) индивидуальные ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы), которые используют в нефтехимической промышленности. Процесс осуществляют на алюмо-платиновых катализаторах (платформинг) при 480—540 °С и 2—4 МПа. В более совершенной форме процесса используют платино-ренийевые и полиметаллические катализаторы при более низком давлении (0,7—1,5 МПа).

Каталитическая изомеризация легких бензиновых углеводородов (*n*-пентан и *n*-гексан) служит для повышения их октанового числа и использования в качестве компонентов высокооктановых бензинов. Подобно риформингу процесс осуществляют на алюмо-платиновых катализаторах под давлением водорода.

Гидрогенизационные процессы. В результате термokatалитических преобразований нефтяного сырья под давлением водорода можно получать продукты весьма благоприятного состава. В зависимости от глубины воздействия водорода и назначения различают три разновидности гидрогенизационных процессов.

Гидроочистку проводят с целью облагораживания бензинов, дизельных топлив, масел и других нефтепродуктов путем разрушения содержащихся в них сернистых соединений и удаления серы в виде сероводорода. Наиболее типичные катализаторы — алюмо-кобальт- и алюмо-никель-молибденовые. Наряду с обессериванием происходит насыщение непредельных углеводородов, а при более глубокой форме процесса — гидрирование ароматических углеводородов до нафтенowych.

Целью гидрообессеривания является снижение содержания серы в тяжелых остатках сернистых нефтей с целью использования этих остатков в качестве котельного топлива.

Гидрокрекинг — глубокое термokatалитическое превращение нефтяного сырья (в основном тяжелых сернистых дистиллятов) для получения бензина, реактивного и дизельного топлив.

Основные формы промышленных гидрогенизационных процессов характеризуются последовательным использованием катализаторов гидрообессеривания (Al — Co — Mo или Al — Ni — Mo) и катализаторов расщепления (Pt и Pd на носителе). Температуры лежат в пределах 350—500 °С; давление в зависимости от глубины процесса меняется от 3 МПа (гидроочистка) до 15—20 МПа (гидрокрекинг).

Низкотемпературный каталитический процесс — каталитическое алкилирование изобутана олефинами на основе заводских газов.

Процесс ведут в присутствии серной кислоты или жидкого фтористого водорода, базируясь на изобутане из газов каталитического крекинга и на бутиленах (или на пропилене), содержащихся в газах каталитического крекинга и термических процессов. Обе разновидности процесса проводят при низких температурах и давлениях (0—30 °C, 0,4—0,5 МПа). Целевым продуктом является алкилат — высокооктановый компонент автомобильных и авиационных бензинов.

История развития вторичных процессов в СССР и за рубежом. Современное состояние и перспективы. Наиболее «старой» формой крекинга является пиролиз. Первые заводы пиролиза были построены в России (в Киеве и Казани) еще в 70-х годах прошлого века.

Пиролизу подвергали преимущественно керосиновые фракции с целью получения светильного газа. Несколько позднее (в 90-х годах) русские исследователи А. А. Летний и А. Н. Никифоров заинтересовались составом смолы пиролиза и выделили из нее индивидуальные ароматические углеводороды — бензол и нафталин. Однако в основном пиролиз получил промышленное развитие во время I мировой войны, когда возникла огромная потребность в толуоле — сырье для производства взрывчатого вещества тротила. Позднее о пиролизе говорили, что это «дети войны». В период между I и II мировыми войнами интерес к пиролизу упал. К тому же к 1940 г. за рубежом появился новый процесс — каталитический риформинг, который позволял получать значительно большие 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 80 лет прошло своего рода «цикл» — от получения светильного газа (горючее) до выработки газообразного химического сырья.

Значительно позже началось промышленное развитие термического крекинга под давлением.

Первый патент, в котором были заложены основные технические решения этого процесса, был взят русскими инженерами В. Шуховым и С. Гавриловым в 1891 г. В основу предложенной ими конструкции были положены известные работы Шухова по водотрубным котлам. Установка Шухова — Гаврилова могла служить и для прямой перегонки нефти и для крекинга — в зависимости от длительности пребывания сырья в трубах. Целевым продуктом прямой перегонки нефти в то время был керосин, получение которого предполагалось и на установке Шухова. Однако промышленного применения патент Шухова не получил, так как потребность в керосине удовлетворялась тогда дешевой прямой перегонкой нефти; бензин же не представлял никакой ценности, и его уничтожали.

В конце XIX в. появились первые автомобили. Но если в США в 1910 г. число автомашин достигло 2155 тыс., то в царской России в это время автомобильная и авиационная промышленность отсутствовала, а нефтяная находилась в руках иностранного капитала. Быстрое развитие автомобильной промышленности, а также рост производства электроэнергии изменили роль бензиновых и керосиновых фракций на мировом рынке: бензин из балласта производства превращается в основной продукт, а роль керосина, используемого ранее почти иск-

лючительно для освещения, начинает неуклонно снижаться. Еще более резко возросла потребность в бензине перед I мировой войной в связи с интенсивным развитием авиации: бензина, получаемого прямой перегонкой нефти, стало уже недостаточно.

В США первая крекинг-установка начала работать в 1913 г. (так называемый куб Бартона), а в 20-х годах число промышленных установок крекинга (под давлением и парофазного) в этой стране быстро возрастает.

В Советском Союзе первые крекинг-установки были введены в эксплуатацию в конце 20-х годов. 30-е годы характеризуются интенсивными исследованиями в области химии и технологии термического крекинга. С именами А. Н. Саханова, М. Д. Тиличеева, А. В. Фроста, С. Н. Обрядчикова, Л. Д. Нерсесова, А. И. Динцеса и многих других советских химиков и инженеров связаны первые систематизированные исследования термического крекинга, проектирование и освоение отечественных крекинг-установок.

Развитие отечественного машиностроения позволило уже в середине 30-х годов полностью отказаться от импортных систем крекинга и приступить к сооружению собственных установок. Целевым продуктом этих установок являлся автомобильный бензин, типовое сырье — малосернистые мазуты относительно легкого фракционного состава. На отечественных и зарубежных заводах практиковался также крекинг дистиллятного сырья (широкие фракции с вакуумных установок, газойли, керосины, лигроины). Жесткий термический крекинг низкооктановых лигроинов и керосинов (так называемый термический риформинг) позволял получать бензин с октановым числом ≈ 70 ; его некоторое время использовали даже в качестве авиационного бензина.

В 50-х годах появилась тенденция к утяжелению сырья термического крекинга. Это было вызвано возрастающим спросом на керосино-газойлевые фракции, используемые как дизельное топливо, а также развитием каталитического крекинга и риформинга. При этих процессах получали бензины значительно лучшего качества, чем в результате термического крекинга. Целевым продуктом термического крекинга становится крекинг-остаток, который используют как топливо для электростанций и промышленных печей. Типичным сырьем для этих установок являются тяжелые мазуты, полугудроны и даже гудроны (процесс висбрекинга). Значение термического крекинга под давлением для получения бензина утрачивается.

Помимо висбрекинга, термический крекинг начинают использовать для специальных целей, связанных с развитием нефтехимической и химической промышленности: для получения высокоароматизированного сажевого сырья и α -олефинов (для производства моющих средств), а также для повышения ресурсов тяжелых газойлей, подвергаемых последующей каталитической переработке.

Процесс коксования нефтяных остатков развивался по двум направлениям. Коксованием специального сырья (пеки пиролиза, некоторые остатки и тяжелые дистилляты) можно получать цен-

ный нефтяной кокс, используемый для изготовления электродов. Кроме того, коксованием прямогонных остатков можно углубить переработку нефти, т. е. помимо кокса получать дистилляты, направляемые на термический или каталитический крекинг с целью получения дополнительного количества бензина и дизельного топлива.

Процесс коксования применяли в нефтеперерабатывающей промышленности с 20-х годов, но только для получения кокса. Коксование с целью углубления термического крекинга (крекинг до кокса) начали осуществлять позднее; еще позже установки коксования явились поставщиком сырья для каталитического крекинга и для гидрокрекинга.

С конца 30-х годов в нефтеперерабатывающую промышленность интенсивно внедряются каталитические процессы. Из них наибольшее распространение получил каталитический крекинг на алюмосиликатных катализаторах.

Каталитическое воздействие алюмосиликатов на превращение углеводородного сырья исследовали уже давно. Широко известны работы Л. Г. Гурвича и С. В. Лебедева по полимеризующему действию природных глин. Н. Д. Зелинский указал на возможность регенерации катализаторов путем окисления углистых отложений, образующихся на их поверхности. Промышленный процесс каталитического крекинга разработан французским инженером Гудри. Первая установка Гудри была сооружена в конце 30-х годов. Несколькими годами позже в отечественной и зарубежной нефтеперерабатывающей промышленности были введены в эксплуатацию более совершенные установки с движущимся слоем катализатора.

Каталитический крекинг сыграл выдающуюся роль во время II мировой войны — на основе бензина каталитического крекинга было налажено массовое производство высокооктанового авиационного топлива. В этот же период часть установок работала на режиме глубокого превращения сырья с целью получения больших выходов газа, богатого бутиленом; газ этот использовали для производства бутадиенового каучука. В качестве сырья крекинга применяли керосино-газойлевые фракции. По окончании войны, когда потребность в авиационном бензине упала, а спрос на керосино-газойлевые (дизельные) фракции возрос, установки каталитического крекинга перевели в основном на переработку утяжеленного сырья для получения высокооктанового автомобильного бензина. В настоящее время в отечественной и зарубежной практике преобладает этот вариант работы. Начало перехода промышленных установок каталитического крекинга в 60-х годах на цеолит-содержащие катализаторы позволило значительно интенсифицировать этот процесс по выходу бензина.

Примерно в одно время с каталитическим крекингом начали внедрять каталитический риформинг. В основе этого процесса лежит каталитическое превращение шестичленных нафтен и нор-

мальных парафинов в ароматические углеводороды. Первая реакция была открыта Н. Д. Зелинским в 1911 г. Примечательно, что вторая реакция была открыта практически одновременно несколькими советскими химиками — Б. А. Казанским, Б. Л. Молдавским, Г. Д. Камушером, В. И. Каржевным и А. Ф. Платэ.

Первая установка каталитического риформинга была введена в эксплуатацию в 1940 г. Выше упоминалось, что в годы II 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, упавшее было 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 остается одним из ведущих для производства высокооктановых автомобильных бензинов; его продолжают совершенствовать на основе внедрения новых, активных и селективных катализаторов.

Широкое использование попутных и природных газов для нефтехимического синтеза началось позднее, чем заводских. По составу заводские газы более благоприятны для химической переработки, так как содержат реакционноспособные непредельные углеводороды, из которых можно получать высокооктановые топливные компоненты и различное химическое сырье.

Один из ранних промышленных процессов переработки крекинг-газа — получение изооктана методом каталитической полимеризации бутиленов и последующего гидрирования октиленов. Установки этого типа строили на базе термического крекинга в середине 30-х годов; 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 возможно только на заводах с установками каталитического крекинга, так как газ каталитического крекинга содержит много изобутана.

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

В годы II мировой войны широкое развитие получил процесс каталитического дегидрирования бутана до бутадиена (сырье для производства синтетического каучука). Это производство имело особенно большое значение, когда источники природного каучука были отрезаны от стран антигитлеровской коалиции. Кроме того, дегидрирование бутана осуществляли с целью получения бутилена (для увеличения содержания этого продукта в заводских газах). В частности, получение бутилена (с последующим направлением его на установки алкилирования) практиковали на немецких заводах деструктивной гидрогенизации угля, так как в результате этого процесса получается газ, состоящий исключительно из насыщенных углеводородов. В настоящее время значительную часть бутадиена получают пиролизом нефтяного сырья.

Изомеризация легких парафинов преследует две цели: увеличение ресурсов изобутана путем изомеризации *n*-бутана и повышение октанового числа бензина за счет изомеризации легчайших бензиновых фракций (*n*-пентан и *n*-гексан). Оба этих процесса появились примерно в 1940 г.; в настоящее время используют в основном второй вид изомеризации. Помимо изомеризации *n*-пентана и *n*-гексана процесс служит и для переработки катализаторов риформинга после извлечения из них ароматических углеводородов (так называемых рафинатов).

В конце 20-х годов в Германии, не обладавшей нефтяными ресурсами, стали внедрять промышленный процесс деструктивной гидрогенизации твердых горючих ископаемых — бурого и каменного угля — и смолы, получаемой при полукоксовании этих углей. Процесс широко использовали во время II мировой войны несмотря на его дороговизну, обусловленную большим расходом водорода и чрезвычайно высоким давлением (30—70 МПа).

После войны деструктивная гидрогенизация практически не нашла применения вследствие низких технико-экономических показателей процесса применительно к тяжелым нефтяным остаткам.

Увеличение доли сернистых нефтей в общем объеме нефтедобычи привело к широкому развитию гидрогенизационных процессов, в первую очередь гидроочистки светлых нефтепродуктов.

С 1959 г. на нефтеперерабатывающих заводах появилась новая модификация деструктивной гидрогенизации — гидрокрекинг. Этот процесс, отличающийся значительно меньшим давлением (15—20 МПа) и умеренным расходом водорода, позволяет достаточно экономично получать из низкокачественного тяжелого нефтяного сырья дизельные и реактивные топлива, бензин и малосернистое котельное топливо.

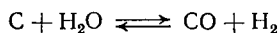
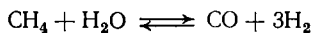
С начала 50-х годов интенсивно развивается нефтехимический синтез. В результате некоторые процессы нефтепереработки, ранее служившие только для получения компонентов моторных топлив, приобретают новое значение. Так, каталитический риформинг в значительной степени становится и средством получения индивидуальных ароматических углеводородов; термический крекинг используют для получения не только котельного топлива, но сажевого сырья и α -олефинов. Алкилирование бензола олефинами ве-

дут для получения кумола (перерабатываемого в фенол и ацетон) и этилбензола (для дегидрирования в стирол).

Получение топливных компонентов тесно переплетается с производством сырья для нефтехимии. Роль нефти, газоконденсатов и газа как химического сырья неизмеримо возросла. Ограниченность мировых запасов нефти заставляет изыскивать для получения моторных топлив дополнительные ресурсы, такие как природный газ и твердые горючие ископаемые.

В 70-х годах возродился интерес к получению синтетического моторного топлива, основанного на синтезе Фишера — Тропша. Этот процесс позволял в 30—40 годах получать из смеси газов $\text{CO} + \text{H}_2$ (синтез-газ) газообразные, жидкие и твердые углеводороды, а также кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты). Процесс довольно широко использовался в Германии, не обладавшей нефтяными ресурсами.

Достоинством синтез-газа является возможность его получения из менее ценного, чем нефть, сырья: газификацией низкокачественных бурых углей, сланцев, тяжелых нефтяных остатков и природного газа. Газификация протекает при действии водяного пара:



Процесс получения бензина идет через стадию образования метанола с использованием цеолитсодержащих катализаторов узкопористой структуры. Современные катализаторы позволяют получать бензин значительно более высокого качества, чем при старом процессе Фишера — Тропша. Метанол можно использовать и как синтетическое автомобильное топливо (в чистом виде и при смешении с бензином); он также является сырьем для получения высокооктанового компонента бензина — метил-трет-бутилового эфира.

Большие ресурсы сырья для получения синтез-газа делают производство бензина на этой основе весьма перспективным*. Использование такого сырья, как дешевые бурые угли, сланцы и торф, для глубокого гидрирования (непосредственно или через стадию полукоксования) также может внести значительный вклад в производство топлив и сырья для нефтехимии.

* Подробнее см., например, брошюру Л. И. Пигузовой «Новые цеолитные катализаторы для получения высокооктанового бензина из метанола. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 87 с.

РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

ГЛАВА I

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Для технологии процессов химической переработки нефтяного сырья характерно преимущественное применение высоких температур и зачастую высоких давлений.

Область температур термических процессов — от 500 до 1000 °С. Использование катализаторов позволяет вести процесс при более умеренных температурах, однако в некоторых случаях каталитическим процессам тоже свойственны высокие температуры: каталитический крекинг на цеолитсодержащих катализаторах ведут при 500—540 °С (но при очень коротком времени контакта сырья с катализатором), каталитический пиролиз осуществляют при 650 °С (вместо 750—850 °С для термического процесса).

Повышенное давление присуще всем процессам химической переработки нефтяного сырья, осуществляемым в присутствии водорода. Так, каталитический риформинг бензинов и гидроочистку светлых продуктов проводят при 1,0—5,0 МПа, гидрокрекинг — при давлениях, достигающих 15,0—20,0 МПа. При этом парциальная доля водорода в газовой фазе достигает 90% (мольн.), т. е. процесс идет по существу в атмосфере водорода. Высокое давление используют и в некоторых термических процессах с целью повышения пропускной способности установок.

Тепловые эффекты

Для большинства рассматриваемых процессов характерно наличие теплового эффекта суммарных реакций. Этот тепловой эффект может быть отрицательным (и в этом случае для осуществления процесса необходимо затрачивать некоторое количество тепла) или положительным (когда происходит выделение тепла, и для сохранения изотермичности процесса необходимо отводить тепло из реакционной зоны)*.

* Напомним, что в химической термодинамике отрицательный тепловой эффект соответствует экзотермическим реакциям.

Реакции разложения, дегидрирования и деполимеризации, сопровождающиеся образованием из исходной молекулы сырья двух и более молекул продуктов разложения, имеют, как правило, отрицательный тепловой эффект, т. е. требуют затрат тепла. Реакции присоединения водорода, полимеризации и конденсации, сопровождающиеся образованием из двух и более молекул одной молекулы большей молекулярной массы, протекают с выделением тепла. Отрицательный тепловой эффект реакций разложения свидетельствует о том, что им благоприятствуют высокие температуры; глубина экзотермических реакций возрастает с понижением температуры. Таким образом, чем селективнее протекает процесс, тем выше его суммарный тепловой эффект, на который в данном случае не влияют другие реакции, протекающие параллельно и обладающие иногда тепловым эффектом, противоположным по знаку.

Например, теплота дегидрирования метилциклогексана в толуол составляет примерно -2219 кДж/кг (-530 ккал/кг), а теплота дегидрирования диметилциклогексана в ксилол — примерно -1862 кДж/кг (-445 ккал/кг), т. е. в среднем — 2040 кДж/кг (-490 ккал/кг). При каталитическом риформинге бензинов на катализаторе средней активности происходит почти полное превращение нафтен в ароматические углеводороды при относительно малой реакционной способности парафинов, поэтому тепловой эффект процесса в основном определяется содержанием в сырье (в бензине) нафтен. По данным Маслянского, тепловой эффект каталитического риформинга бензина из восточной нефти, содержащего 22% нафтен, составляет — 251 кДж на 1 кг сырья, а для аналогичной фракции бензина ильской нефти, содержащей 40% нафтен, он равен — 440 кДж/кг. При сопоставлении этих цифр с приведенными выше для чистых нафтенных углеводородов можно заключить, что если бы протекало только дегидрирование нафтен, тепловой эффект был бы гораздо ниже:

в первом случае:	$2040 \cdot 0,22 = 450$ кДж/кг
во втором случае:	$2040 \cdot 0,40 = 816$ кДж/кг

Пониженные значения теплового эффекта свидетельствуют о параллельном протекании экзотермических реакций, частично компенсирующих затраты тепла на процесс. Действительно, в процессе каталитического риформинга идут и реакции гидрокрекинга, сопровождающиеся выделением тепла.

При проектировании реакционных аппаратов крекинг-установок необходимо знать теплоту реакции. Эту теплоту можно определить экспериментально — посредством калориметра, однако этот метод сложен и не всегда технически осуществим. Иногда теплоту реакции крекинга определяют при помощи закона Гесса.

Согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции не зависит от пути перехода одного вещества в другое, а зависит только от начального и конечного состояния вещества. Так, если углерод сгорает полностью, то количество выделившегося тепла будет одинаково, независимо от того, произойдет ли сгорание по уравнению



или последовательно по двум уравнениям:



Отсюда итоговое тепло сгорания равно:

$$Q = Q' + Q''$$

При использовании закона Гесса необходимо учитывать агрегатное состояние исходных и образующихся веществ. Естественно, например, что образование водяного пара или воды из водорода и кислорода будет сопровождаться тепловыми эффектами, различающимися на величину, равную скрытой теплоте испарения воды.

Применительно к процессу крекинга нефтяного сырья закон Гесса можно использовать с помощью экспериментальных данных по теплотам сгорания исходного сырья и продуктов крекинга. Если в результате крекинга получены газ, бензин, промежуточная фракция и крекинг-остаток, то, обозначив теплоту сгорания этих продуктов и сырья через Q с соответствующим индексом, получим:

$$Q = Q_r + Q_6 + Q_{пф} + Q_{ко} - Q_c$$

Недостаток метода заключается в том, что вследствие больших значений теплоты сгорания (пятизначные числа) небольшая относительная ошибка в ее определении вызывает значительную ошибку в абсолютных единицах и, следовательно, ошибку в теплоте реакции, порядок цифр которой гораздо меньше. Ошибка может оказаться весьма значительной, если отклонения при определении теплот сгорания сырья и какого-нибудь из продуктов крекинга окажутся с разными знаками (если, например, эти отклонения примерно одинаковы по величине, но разные по знаку, ошибка в определении теплового эффекта процесса будет вдвое больше).

Если взамен экспериментально определенных теплот сгорания пользоваться эмпирическими формулами, то подсчеты по уравнению Гесса абсолютно ненадежны. Более точные результаты можно получить, используя в уравнении Гесса не теплоты сгорания, а теплоты образования сырья и продуктов реакции. Теплоты образования значительно меньше, чем теплоты сгорания. Так, теплота сгорания метана равна ≈ 55680 кДж/кг, а теплота его образования всего 4677 кДж/кг.

При определении теплот образования сложных смесей известного группового химического состава можно условно принять, что эти смеси состоят из индивидуальных углеводородов соответствующих температур кипения и молекулярной массы.

Из других способов определения теплового эффекта процессов химического превращения нефтяного сырья следует остановиться на составлении тепловых балансов промышленных реакторов. Если известен материальный баланс реактора и его точные режимные данные, можно, составив тепловой баланс аппарата, определить тепловой эффект по алгебраической разности между приходом и расходом тепла. Для получения более точных результатов необходимо учитывать потери тепла в окружающую среду.

Наличие тепловых эффектов требует соответствующего конструктивного оформления реактора. При осуществлении термического или каталитического крекинга, риформинга и других процессов, сопровождающихся затратой тепла на реакцию, необходимо вносить тепло в реакционную зону. Это достигается либо подводом тепла через стенку труб нагревательно-реакционного змеевика печи, либо некоторым перегревом исходного сырья, либо применением твердого или газообразного теплоносителя. В процессах, протекающих с выделением тепла, для поддержания постоянной температуры необходим отвод тепла; с этой целью применяют прямой ввод охлаждающего агента в реактор или создают там режим, способствующий теплоотводу (через теплоотводящую поверхность). Например, в реакторы гидрокрекинга во избежание подъема температуры вводят холодный водород, а при алкилировании изобутана газообразными олефинами выделяющееся тепло отводят путем испарения части изобутана, находящегося в системе. Конкретные схемы реакционных устройств рассмотрены при описании соответствующих процессов.

Рециркуляция непревращенного сырья

Большая часть химических превращений нефтяного сырья характеризуется протеканием побочных реакций. При этом с углублением процесса роль побочных реакций усиливается и соответственно падает выход целевого продукта.

Глубину процесса обычно характеризуют *долей превращенного сырья*. Если оно представляет собой индивидуальный углеводород, то количество непревращенного сырья легко определить существующими методами анализа. Применительно к промышленному сырью сложного углеводородного состава понятие глубины превращения, как правило, условно. Так, при крекинге (термическом и каталитическом) за непревращенное сырье обычно принимают ту часть жидких продуктов, которая выкипает в пределах выкипания исходного сырья (например, фракция, выкипающая выше 350°C). Однако такое допущение условно, так как по химическому составу продукт крекинга значительно отличается от сырья, и сходство ограничивается только пределами выкипания. Это различие будет тем больше, чем более глубоко прошел процесс. Назовем поэтому такую фракцию *«условно непревращенной» частью сырья*.

В некоторых случаях понятие глубины превращения становится еще более условным. Например, при пиролизе бензина с целью получения газообразных олефинов выход газа доходит до 80%, считая на бензин; при этом наряду с газообразованием происходят столь глубокая ароматизация и уплотнение молекул, что состав жидкого продукта пиролиза (смола) совершенно отличен от

состава исходного бензина. При пиролизе за глубину превращения принимают выход газа, но с одинаковым основанием можно принять и выход целевого продукта — этилена.

В ряде случаев процесс превращения сырья целесообразно проводить с определенной, заранее заданной глубиной, возвращая «условно непревращенную» часть сырья в зону реакции. Очевидно, что если состав этой возвращаемой фракции близок к составу сырья, то фракцию перед подачей в систему целесообразно смешать с соответствующей порцией свежего сырья.

Если первичное превращение идет глубоко, то «условно непревращенную» часть сырья можно либо отдельно подвергать вторичному превращению, либо вообще выводить из системы в качестве побочного продукта.

При каталитическом крекинге вакуумного газойля на современных цеолитсодержащих катализаторах образуется тяжелый газойль — высокоароматизированный продукт, склонный к коксообразованию; его подвергают крекингу в отдельном реакторе или выводят из системы (полностью или частично). Смолу пиролиза никогда не возвращают на повторный процесс, так как она представляет собой смесь ароматических углеводородов с непредельными и еще более склонна к коксообразованию, чем тяжелый газойль каталитического крекинга. При термическом крекинге нефтяных фракций для увеличения выхода бензина целесообразно направлять на повторный крекинг (большей частью в смеси со свежим сырьем) промежуточные газойлевые фракции, которые относительно легко подвергаются крекингу.

Еще более очевидна целесообразность возврата непревращенного сырья в реактор, если сырьем являются индивидуальные углеводороды или их простейшие смеси. Например, при каталитической изомеризации *n*-пентана с целью получения изопентана (высокооктановый компонент бензинов) допустимая глубина превращения соответствует выходу изопентана 50—65%; при этом образуется очень незначительное количество газообразных продуктов разложения (1—2% на сырье), а остальную часть жидкого продукта (непревращенный *n*-пентан) возвращают в зону реакции, в результате чего выход изопентана повышается до 97—98%, считая на исходный *n*-пентан. В этом случае состав непревращенной части сырья совершенно идентичен составу исходного.

Процесс, сопровождаемый возвращением непревращенной (или «условно непревращенной») части сырья в зону реакции, носит название *процесс с рециркуляцией*. Принцип рециркуляции широко используется в технологии химической переработки нефтяного сырья.

Рассмотрим терминологию и расчетные показатели процесса с рециркуляцией. Непревращенную или «условно непревращенную» часть сырья называют *рециркулятом* (иногда рисайклом), так как

ее возвращают в зону реакции. Отношение количества рециркулянта к количеству свежего сырья (принимая суммарную загрузку реактора за 100%) называют *коэффициентом рециркуляции*, а отношение общей загрузки реактора к количеству свежего сырья — *коэффициентом загрузки*. Если коэффициент рециркуляции обозначить через K , а коэффициент загрузки через K_1 , нетрудно установить, что $K_1 = K + 1$.

Пример. Допустимый выход изопентана при каталитической изомеризации n -пентана равен 55%. Каковы будут коэффициент рециркуляции и конечный выход изопентана в пересчете на свежее сырье, если известно, что выход газа (продукты разложения) составляет 1,5% за однократный пропуск сырья?

Количество непревращенного n -пентана равно:

$$100 - (55 + 1,5) = 43,5\%$$

Коэффициент рециркуляции K и коэффициент загрузки K_1 равны:

$$K = \frac{43,5}{56,5} = 0,77 \qquad K_1 = 1,77$$

Выход изопентана на свежее сырье составляет $(55/56,5) \cdot 100 = 97,3\%$; остальные 2,7% — газ.

Две последние величины могут быть получены и при умножении выхода за однократный пропуск на коэффициент загрузки:

$$55 \cdot 1,77 = 97,3\% \qquad 1,5 \cdot 1,77 = 2,7\%$$

Допустимую глубину превращения устанавливают экспериментально. В том случае если состав рециркулянта совпадает с составом сырья, коэффициент рециркуляции можно определить сразу после того, как установлена оптимальная глубина превращения сырья.

Если же речь идет об условной глубине превращения, то по сравнению со свежим сырьем термическая или термокаталитическая стабильность рециркулянта, как правило, бывает выше. Поэтому если допустимая глубина превращения свежего сырья была x_1 , то при том же режиме процесса глубина превращения смеси свежего сырья с рециркулятом будет x_2 , причем $x_2 < x_1$. Поскольку глубина превращения снизится, количество рециркулянта возрастет. После повторного смешения новой порции рециркулянта со свежим сырьем глубина превращения еще снизится — как за счет увеличения доли рециркулянта, так и за счет его дальнейшей ароматизации. Глубина превращения x_3 меньше x_2 , но $(x_2 - x_3)$ меньше $(x_1 - x_2)$, т. е. с каждым повторным циклом превращения глубина превращения и коэффициент рециркуляции будут все более приближаться к некоторым постоянным величинам, достигаемым при установившемся режиме непрерывного процесса.

При экспериментальном определении коэффициента рециркуляции применительно к сырью сложного углеводородного состава для практических целей можно ограничиться двумя-тремя последовательными опытами. Например, применительно к термическому

крекингу дистиллятного сырья коэффициент рециркуляции устанавливается практически постоянным после двух-трехкратного крекинга*.

Пример. При термическом крекинге фракции 200—350 °С (относительная плотность 0,850) было получено 6% (масс.) газа, 27% (масс.) бензина до 200 °С, 50% (масс.) промежуточной фракции 200—350 °С (относительная плотность 0,890) и 17% (масс.) крекинг-остатка выше 350 °С. Смесь 50% свежего сырья и 50% рециркулята (фракция 200—350 °С от первого крекинга) подвергли повторному крекингу при том же режиме; в результате было получено 5% (масс.) газа, 25% (масс.) бензина, 55% (масс.) фракции 200—350 °С и 15% (масс.) остатки; после очередного смешения и крекинга смеси выходы продуктов были следующие: 4,5% (масс.) газа, 24,5% (масс.) бензина, 57% (масс.) фракции 200—350 °С и 14% (масс.) крекинг-остатка.

Считая, что материальный баланс практически стабилизировался, пересчитываем выходы продуктов на свежее сырье (с учетом последнего баланса):

$$\begin{aligned} \text{коэффициент загрузки:} & 100/(100 - 57) = 2,33 \\ \text{выход бензина на свежее сырье:} & 24,5 \cdot 2,33 = 57\% \\ \text{выход газа:} & 4,5 \cdot 2,33 = 10,4\% \\ \text{выход крекинг-остатка:} & 14 \cdot 2,33 = 32,6\% \end{aligned}$$

Применение рециркуляции позволяет значительно увеличить выход целевого продукта, но уменьшает пропускную способность

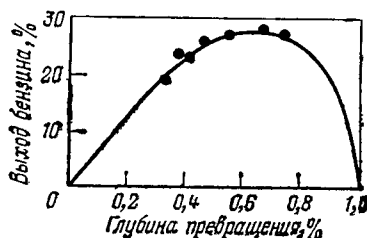


Рис. 1. Зависимость выхода бензина (к.к. 200 °С) от глубины превращения фракции 300—480 °С грозненской парафинистой нефти при термическом крекинге при 510 °С и 0,1 МПа.

Данные Г. М. Панченкова и В. Я. Баранова.

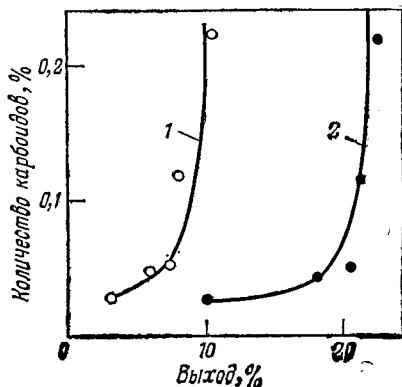


Рис. 2. Зависимость образования карбидов при термическом крекинге фракции 320—450 °С сернистой нефти от выхода продуктов крекинга:

1 — газ; 2 — бензин.

реактора по свежему сырью. Поэтому допустимую глубину превращения сырья за однократный пропуск нужно выбирать максимально возможной для данного сырья и для данного режима. Допустим

* По теории рециркуляционных процессов, разработанной М. Ф. Нагиевым, постоянная циркуляция устанавливается через бесконечное число циклов. См. *Нагиев М. Ф. Основы химической кинетики промышленных систем.* Баку, Изд. АН АзССР, 1950.

мая глубина превращения ограничена образованием побочных продуктов — газа или коксовых отложений (продукты уплотнения).

При термическом крекинге фракции 300—480 °С грозненской парафинистой нефти снижение выхода бензина (рис. 1) при достижении некоторой глубины превращения объясняется тем, что скорость разложения бензина (до газа) начинает превышать скорость его образования. Из кривой выхода бензина при термическом крекинге фракции 320—450 °С сернистой нефти (рис. 2) видно, что выход бензина за однократный пропуск сырья ограничен образованием карбоидов (продукты глубокого уплотнения): перегиб кривой 2 свидетельствует о том, что в данном случае нецелесообразно увеличивать выход бензина свыше 20%, так как дальнейшее увеличение этого выхода незначительно и сопровождается быстрым возрастанием выхода карбоидов.

При пиролизе газообразных углеводородов после достижения определенной глубины процесса выход целевого продукта (олефинсодержащий газ) начинает падать, так как реакционноспособная часть газа переходит в жидкие продукты уплотнения. Одновременно возрастает коксоотложение в реакционном змеевике печи, поэтому целесообразно, получив близкий к максимальному выход этилена, после установки газоразделения выделить непревращенное сырье и вернуть его в процесс.

ОСОБЕННОСТИ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ТИПОВЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Общие принципы устройства реакторов

Учитывая высокие температуры, характерные для термических и значительной части термокаталитических процессов, необходимо вести предварительный подогрев сырья в трубчатых печах.

Для некоторых термических процессов трубчатая печь является одновременно и реактором: в начальной части змеевика осуществляют нагревание сырья до температуры реакции, а остальной участок труб служит для компенсации затрат тепла на крекинг. Если температура термического процесса умеренная (480—520 °С) и время реакции измеряется минутами (термический крекинг под давлением) и даже часами (замедленное коксование), то тепло, аккумулированное частично превращенным сырьем в нагревательно-реакционной печи, используется затем для дальнейшего углубления процесса в выносной реакционной камере без внешнего обогрева (рис. 3). Затраты тепла на реакцию в подобных камерах сопровождаются снижением температуры реакционной смеси, т. е. камера работает в режиме, близком к адиабатическому.

Специфика конструкции нагревательно-реакционных печей и выносных необогреваемых камер подробно разобрана в гл. IV применительно к конкретным термическим процессам.

Крекинг в трубчатых нагревательно-реакционных печах протекает при передаче тепла через стенку труб от зеркала горения и от дымовых газов. Однако для тяжелого смолистого сырья (гудрон, крекинг-остаток) возможности его крекинга и даже подогрева до высокой температуры ограничены, так как в результате реакций уплотнения внутренняя поверхность труб покрывается слоем кокса.

Для термокаталитических и отчасти для термических процессов широко используют принцип передачи тепла крекируемому сырью посредством прямого контакта сырья с горячим твердым теплоносителем. Для термических процессов применяют также газообразные теплоносители (водяной пар, водород, углеводородные газы). Твердым теплоносителем для термокаталитических процессов является катализатор, для термических — инертный материал (кокс, песок). Частицы твердого теплоносителя имеют разные размеры — от крупных гранул округлой или цилиндрической формы до мелкого порошка размером 10—100 мкм.

Виды контакта сырья с частицами теплоносителя могут быть различными (рис. 4). На рис. 4, а теплоноситель неподвижен. Его предварительно разогревают, сжигая в отдельном аппарате топли-

во и подавая в реактор дымовые газы; можно также сжигать в токе воздуха смолисто-коксовые отложения, образующиеся на поверхности теплоносителя в результате процесса, протекающего в реакторе.

Для некоторых каталитических процессов (каталитический риформинг) необходимое тепло вносится парами сырья, температура которых по мере протекания процесса в слое неподвижного катализатора снижается, и пары продуктов имеют более низкую температуру, чем вводимое сырье. Этот случай относится к процессам, сопровождающимся эндотермическим эффектом. Если процесс протекает с выделением тепла (гидрокрекинг, гидроочистка), можно обеспечить изотермический режим реактора, снимая избыток тепла холодным водородом. Процессы подобного типа относятся к непрерывным, а катализатор уже не является теплоносителем. Если же проводят периодический разогрев теплоносителя, как указано выше, процесс приобретает полупериодический характер и относится к так называемым сменно-циклическим. Реактор используется по непосредственному назначению только в течение некоторой доли цикла; остальное время затрачивается на подогрев теплоносителя и вспомогательные операции.

Коэффициент использования реакционного объема (по времени) составляет при этом 30—40%.

Если теплоноситель служит и катализатором, то с увеличением размера гранул уменьшается степень использования внутренней поверхности катализатора. Так, для каталитического крекинга при 500°C и диаметре частиц катализатора 3 мм степень использования внутренней поверхности катализатора равна 78%; повышение этой величины до 90% и более потребовало бы уменьшения диаметра частиц до 1,9 мм. Однако, применяя стационарный слой, нельзя брать очень маленькие гранулы, так как при этом резко возрастает сопротивление слоя (рис. 5). Если процесс протекает со значительным тепловым эффектом, соблюдение технологического режима затрудняется недостаточно интенсивной теплопередачей от частиц стационарного слоя к сырью, а также плохой теплопроводностью всей массы теплоносителя. Еще один недостаток описываемой системы — необходимость использования легкоиспаряющегося сырья, так как наличие жидкой фазы приведет к неравномерному распределению сырья, к агломерации частиц теплоносителя в результате их слипания и закоксовывания.

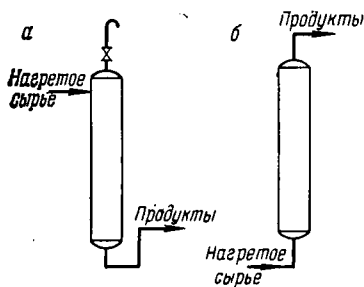


Рис. 3. Реакционные камеры без внешнего обогрева:

а — с низким уровнем жидкости;
б — с высоким уровнем.

Примерами реакционных устройств со стационарным слоем твердого каталитически активного материала являются упомянутые выше реакторы каталитического риформинга, изомеризации, гидроочистки и гидрокрекинга. Применение стационарного инертного материала в качестве теплоносителя весьма мало распространено; в качестве примера можно назвать лишь устаревший ныне

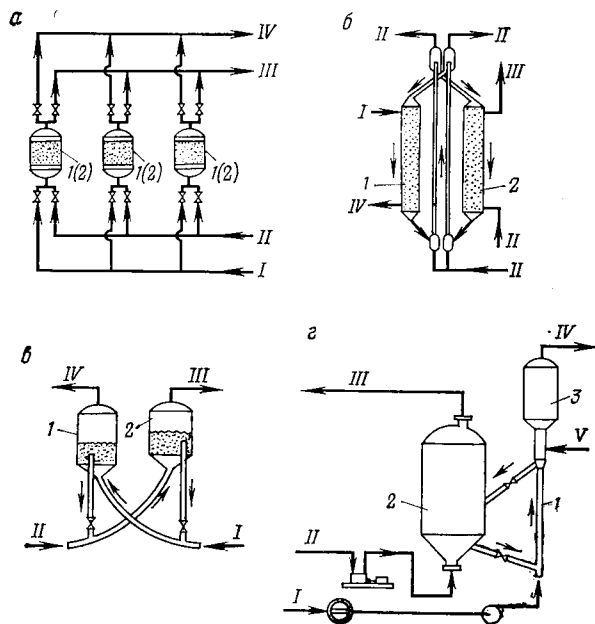


Рис. 4. Реакционные устройства контактного типа:

а — с неподвижным слоем теплоносителя; б — с движущимся слоем крупногранулированного теплоносителя; в — с псевдооживленным слоем теплоносителя; г — лифтного типа; 1 — реактор; 2 — регенератор; 3 — сепаратор; I — сырье; II — воздух; III — продукты сгорания; IV — продукты реакции; V — водяной пар.

процесс пиролиза легкого нефтяного сырья в газогенераторах и в регенеративных печах.

Реакционное устройство с движущимся твердым теплоносителем представлено на рис. 4, б. В таком реакторном блоке применяют движущийся сверху вниз под действием силы тяжести сплошной поток твердого теплоносителя. Неразрывность потока создается гидравлическим сопротивлением в нижней части аппарата, переходящей в стояк-трубопровод, который выводит теплоноситель в систему пневмотранспорта. Гранулы теплоносителя должны быть крупными (не менее 2 мм) и иметь округлую форму; последнее облегчает их перемещение и сокращает потери от истирания. Сырье можно подавать прямотоком или противотоком к

теплоносителю. Теплоноситель, охладившийся в результате контакта с сырьем, транспортируют в нагреватель (регенератор). Там температура теплоносителя поднимается до первоначальной за счет сгорания кокса, отложившегося на его частицах, или за счет сжигания другого топлива. Теплоноситель нагревается в противотоке воздуха или дымовых газов, поступающих из нижней части нагревателя. Нагретый теплоноситель через второе транспортное устройство возвращают в реактор. Реактор и нагреватель можно располагать по одной оси; при этом устраняется необходимость в одной из линий пневмоподъемника.

Применение движущегося теплоносителя по сравнению со стационарным весьма целесообразно. Функции реактора и нагревателя распределяются между двумя аппаратами, что позволяет спроектировать и эксплуатировать каждый из них наиболее эффективно. Крупногранулированный материал движется по основной высоте аппарата равномерно по всему сечению, и только ближе к линии вывода скорость потока частиц в центральной части аппарата увеличивается, периферийные частицы несколько отстают.

Одинаковая длительность пребывания отдельных частиц теплоносителя в зоне реакции (или нагревания) удобна для контроля технологического процесса. Так, одинаковая степень закоксованности всей массы катализатора при каталитическом крекинге упрощает его регенерацию.

Объемный коэффициент теплопередачи между движущимся слоем теплоносителя и сырьем чрезвычайно велик и достигает 628—2930 тыс. $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$. Температуры теплоносителя и сырья или теплоносителя и воздуха выравниваются чрезвычайно быстро; в условиях промышленных установок этот процесс обычно завершается на протяжении всего нескольких сантиметров по высоте аппарата. Принцип движущегося слоя крупногранулированного теплоносителя используют в процессах каталитического крекинга, пиролиза и некоторых других.

В реакторных устройствах, работающих по принципу «кипящего», или псевдооживленного слоя (рис. 4, в, стр. 30), твердый теплоноситель находится в виде более или менее тонкого порошка; для каталитического крекинга используют катализатор с частицами от 10 до 120 мкм. Под действием потока газа или паров, упорядоченного распределительным устройством (например, ре-

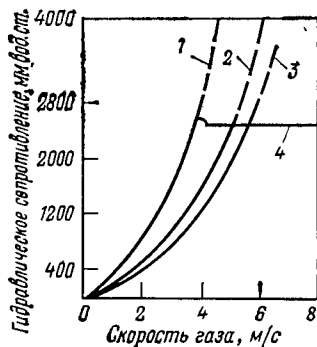


Рис. 5. Зависимость гидравлического сопротивления слоя от скорости газа:

1, 2, 3 — неподвижный слой частиц диаметром 2, 4 и 5 мм; 4 — псевдооживленный слой.

шеткой), мелкие частицы теплоносителя приходят в движение, образуя интенсивно перемешиваемый слой, в котором и протекает процесс. Псевдооживленный слой твердых частиц напоминает жидкость не только по внешнему виду, но и по способности легко перемещаться из одного аппарата в другой по трубопроводам: вниз (под действием силы тяжести) и вверх (с потоком газа или паров).

Взвешенный слой, подобно жидкости, обладает определенным гидростатическим напором. Если высота псевдооживленного слоя равна h (в м), а плотность слоя равна ρ (в кг/м^3), то давление, оказываемое слоем на решетку, составит:

$$\frac{h\rho}{1000} \quad (\text{в м вод. ст.})$$

При этом сопротивление псевдооживленного слоя зависит только от высоты слоя и кажущейся плотности частиц и не зависит от скорости газа и диаметра частиц. Закономерности изменения гидравлического сопротивления неподвижного и псевдооживленного слоев показаны на рис. 5 (стр. 31).

Переход слоя сыпучего материала из неподвижного в псевдооживленное состояние представляет собой качественное изменение. Если сыпучий материал поместить в стеклянный сосуд с пористым дном (рис. 6) и подавать снизу воздух, постепенно увеличивая его расход и фиксируя показания (Δh) дифференциального манометра, то вначале увеличение расхода воздуха будет сопровождаться почти прямолинейным повышением сопротивления слоя. По достижении определенной скорости воздуха, называемой критической скоростью псевдооживления ($w_{кр}$), характер

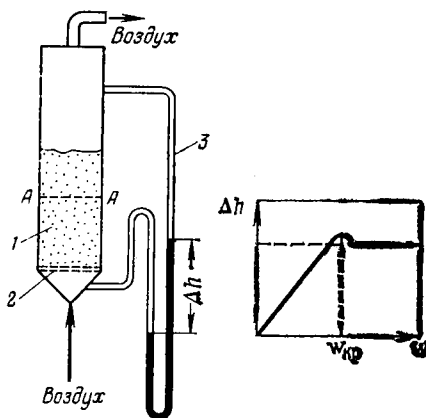


Рис. 6. Схема образования псевдооживленного слоя:

1 — псевдооживленный слой; 2 — решетка; 3 — дифференциальный манометр; A — A — начальный уровень слоя (неподвижного).

слоя изменяется. Частицы слоя под напором воздуха раздвигаются и получают способность перемещаться — слой «закипает»; критической скорости псевдооживления соответствует максимум перепада давления в слое*. При дальнейшем увеличении расхода воздуха

* Для так называемого идеального псевдооживления; практически кривая псевдооживления более сложная.

сопротивление слоя уже не увеличивается, а остается постоянным и равным массе слоя, приходящейся на единицу сечения аппарата.

Псевдооживленный слой характеризуется высокой интенсивностью перемешивания частиц и значительной теплопередачей от слоя к газу или наоборот. Интенсивность теплопередачи конвекцией зависит от скорости омыwania твердых частиц газом, т. е. теоретически она могла бы быть одинаковой для стационарного и псевдооживленного слоев (при одной и той же относительной скорости потока), но состояние псевдооживления более благоприятно для контакта частиц с газовым потоком, который распределяется более равномерно. Кроме того, большое значение приобретает перенос тепла за счет теплопроводности псевдооживленных твердых частиц; для частиц неподвижного слоя, особенно пористых, этот фактор очень мал. В итоге коэффициент теплопередачи в псевдооживленном слое весьма значителен — он составляет от 1047 до 1673 кДж/(м²·ч·К), т. е. 250—400 ккал/(м²·ч·°С).

Вследствие интенсивной массо- и теплопередачи в псевдооживленном слое можно обеспечить в реакторе практически изотермический режим, что весьма существенно для большинства процессов и упрощает регулирование режима. Так, для крупных промышленных реакторов каталитического крекинга, имеющих диаметр до 10 м и высоту слоя 5—6 м, температурный градиент по всему объему слоя не превышает 2—3°С.

В реакторе лифтного типа (рис. 4, г, стр. 30) контакт сырья с теплоносителем осуществляется в вертикальной или наклонной трубе. Подобное устройство целесообразно для тех случаев, когда необходимо обеспечить короткое время контакта — до нескольких секунд. Размер частиц теплоносителя при этом обычно невелик — приближается к размеру частиц систем с псевдооживленным слоем. Реактор лифтного типа можно рассматривать как подъемную линию системы пневмотранспорта. Пары сырья движутся прямоотком с частицами теплоносителя, однако вследствие «скольжения» твердых частиц происходит их некоторое отставание. Реактор работает при режиме, отступающем от режима идеального вытеснения, поскольку более свежие порции сырья вступают в контакт с катализатором или инертным материалом, которые прошли тот же путь, что и данная порция паров за более длительное время. Реакторы лифтного типа широко используют в системах каталитического крекинга с мелкодисперсным катализатором и в некоторых модификациях процесса пиролиза.

По гидродинамическому режиму реакторные устройства подразделяются на *реакторы идеального вытеснения* и *реакторы идеального перемешивания*. В свою очередь, каждый из этих реакторов может работать периодически и непрерывно. Поскольку в современной нефтеперерабатывающей промышленности реакторы

периодического действия практически не используют, ниже рассмотрены только реакторы непрерывного действия.

В реакторах идеального вытеснения время пребывания всех частиц реакционной смеси в зоне реакции одинаково и равно расчетному времени пребывания всей смеси, т. е. сырье, проходя через реактор, непрерывно и постепенно изменяет свой состав от исходного до конечных продуктов реакции. При этом состав реакционной смеси одинаков по всему поперечному сечению аппарата. С некоторой степенью приближения можно отнести к реакторам идеального вытеснения трубчатые печи, реакторы с неподвижным и движущимся слоем крупногранулированного катализатора (или инертного теплоносителя).

В аппаратах идеального перемешивания поступающее сырье полностью распределяется в продуктах реакции путем механического перемешивания (мешалки непрерывного действия в реакторах серноокислотного алкилирования изобутана олефинами) или в условиях псевдооживленного слоя мелкогранулированного материала. В последнем случае время пребывания отдельных твердых частиц неодинаково, а пробы паров, взятые из любой точки реакционного объема, имеют одинаковый состав.

Промышленные реакторы отвечают данному разделению лишь с некоторой степенью приближения. Например, в трубчатых реакционных печах для соблюдения режима идеального вытеснения должен существовать так называемый поршневой режим, т. е. должны быть равны линейные скорости всех элементов потока. При существующем обычно турбулентном режиме эпюра распределения скоростей по диаметру трубы отличается от идеальной: скорости по периферии трубы несколько меньше. При прямоточном движении сырья и крупногранулированного материала в реакторе колонного типа скорость твердых частиц в осевой части аппарата с приближением к его низу возрастает; в результате равномерное движение реакционной смеси и соответственно глубина ее превращения также несколько нарушаются.

Основные параметры работы термокаталитических реакторов

При определении полезной тепловой нагрузки нагревательно-реакционной печи термического крекинга или пиролиза помимо количества тепла, идущего на нагрев и полное или частичное испарение сырья и продуктов превращения, следует учитывать эндотермический эффект реакции крекинга. Таким образом, полезная тепловая нагрузка печи $Q_{\text{пол}}$ составит:

$$Q_{\text{пол}} = Q_{\text{с}} + Q_{\text{р}} \quad (1)$$

где $Q_{\text{с}}$ — тепло, затрачиваемое на нагрев и испарение сырья, кДж/кг; $Q_{\text{р}}$ — тепло, затрачиваемое на реакцию крекинга, кДж/кг.

Уравнение (1) должно быть уточнено исходя из того, что состав продуктов крекинга отличается от состава сырья. Таким образом имеем:

$$Q_c = G_c (q_{\text{пр}} - q_c) \quad (2)$$

где G_c — загрузка печи, кг/ч; $q_{\text{пр}}$ — средняя энтальпия продуктов превращения, кДж/кг; q_c — начальная энтальпия сырья, кДж/кг.

Помимо определения расхода полезного тепла существенным элементом технологического расчета печи является кинетический расчет реакционного змеевика. Если необходимая глубина разложения сырья определяется температурой t_p и временем реакции τ (в секундах), то объем реакционного змеевика V составит (в м^3):

$$V = v\tau$$

где v — средний объем продукта, проходящего через реакционные трубы, $\text{м}^3/\text{с}$.

Для небольшого участка змеевика, в пределах которого можно предположить линейное изменение температуры (или даже для всего змеевика, если повышение температуры в нем выражается всего несколькими градусами), можно принять, что средняя температура реакции равна:

$$t_p = \frac{t_n + t_k}{2}$$

где t_n и t_k — соответственно температуры на входе и на выходе из данного участка труб.

Изменение температуры по длине змеевика* (профиль температуры) зависит от конструкции печи, принятой в соответствии с назначением данного термического процесса.

О роли выносной реакционной камеры, в которой используется тепло, полученное сырьем в нагревательно-реакционной печи, сказано выше (стр. 28).

Если назначением реакционного аппарата является углубление процесса при минимальном коксообразовании, как, например, на установках термического крекинга под давлением, то ввод сырья частично превращенного в печи, расположен в верхней части камеры, а вывод продуктов — в нижней (см. рис. 3, а, стр. 29). Это обеспечивает небольшой объем и, следовательно, малое время пребывания наиболее легко коксующейся жидкой фазы продукта, а основной объем камеры заполнен парами. При этом в камере образуется 20—30% общего количества бензина.

Если термическому превращению подвергается тяжелое, легко коксующееся сырье, то в нагревательно-реакционной печи допускается небольшая глубина превращения (чтобы не закоксовывать трубы), а основная роль отводится необогреваемой выносной реакционной камере (процесс замедленного коксования). При этом ка-

мера работает с высоким уровнем жидкости, так как частично превращенное сырье входит в нижнюю часть камеры, а продукты реакции уходят сверху (см. рис. 3,б). В результате длительного пребывания при высокой температуре жидкость постепенно превращается в кокс, а газообразные продукты разложения покидают камеру.

В обоих случаях суммарный тепловой эффект реакции отрицателен, поэтому температура на выходе из необогреваемой выносной камеры всегда ниже, чем на входе*. При этом перепад температур тем больше, чем выше относительная доля реакций разложения.

Характеризуя теплоноситель, необходимо указывать его структуру: частицы теплоносителя могут быть пористыми или непористыми. Чем больше пористость, тем при данной плотности вещества меньше насыпная плотность частиц (т. е. масса единицы объема). С пористостью частиц связано также понятие их кажущейся плотности (плотность, при определении которой в объем частицы включен объем, занимаемый порами). Для непористого вещества кажущаяся плотность совпадает с истинной (т. е. с плотностью самого вещества); для пористых веществ эти показатели могут сильно различаться. Так, для типичных алюмосиликатных катализаторов крекинга кажущаяся плотность составляет 1200—1300 кг/м³, истинная плотность равна 2200—2400 кг/м³, а насыпная плотность не превышает 800 кг/м³.

Насыпную плотность сыпучих материалов определяют взвешиванием известного объема свободно насыпанных частиц (насыпная плотность без уплотнения) или взвешиванием того же объема, но после некоторого уплотнения частиц — обычно путем легкого постукивания доньшка мерного цилиндра о поверхность, на которой он установлен (насыпная плотность с уплотнением). Кажущуюся и истинную плотность гранул можно получить, определив пористость одним из существующих методов**.

При определении истинной скорости газа в слое необходимо знать порозность слоя, т. е. относительный объем, занимаемый пустотами. Порозность свободно насыпного слоя ε равна:

$$\varepsilon = \frac{\gamma_k - \gamma_n}{\gamma_k} \quad (3)$$

где γ_k — кажущаяся плотность частиц; γ_n — насыпная плотность частиц.

Таким образом, если скорость паров или газов в свободном сечении аппарата равна w_0 , истинная скорость их в слое теплоносителя

* Исключением являются некоторые установки пиролиза, в реакционных камерах которых преобладают экзотермические реакции уплотнения.

** Например, путем заполнения пор измеренным объемом газа или жидкости. См. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М., Гостоптехиздат, 1962. 785 с.

ля составит:

$$\omega = \frac{\omega_0}{\varepsilon}$$

Для реакторов с неподвижным или с движущимся слоем крупногранулированного теплоносителя (или катализатора) необходимую загрузку твердых частиц определяют как известный для данного аппарата объем, умноженный на насыпную плотность твердого материала.

Для расчета основных показателей реакторов с подвижным слоем катализатора необходимо знать как основные гидродинамические показатели сыпучего слоя материала, так и специфику протекания реакций в этих системах.

К основным гидродинамическим показателям слоя относятся *критическая скорость псевдоожижения* (или скорость начала псевдоожижения), определяющая минимальный расход газа на псевдоожижение, и *скорость витания частиц*, определяющая минимальный расход газа на пневмотранспорт частиц.

Для определения критической скорости псевдоожижения предложено большое число формул. Во все эти формулы в той или иной модификации входят диаметр твердых частиц или их кажущаяся плотность, плотность и вязкость той газовой среды, где происходит псевдоожижение. Хорошую сходимость с экспериментальными данными дает преобразованное уравнение О. М. Тодеса:

$$Re_k = \frac{Ag}{150 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}}$$

где Re_k — параметр Рейнольдса для критической скорости псевдоожижения, равный $Re_k = vd/\nu$ (v — скорость газа в свободном сечении аппарата, м/с; d — средний диаметр твердых частиц, м; ν — кинематическая вязкость газа, м²/с); Ag — критерий Архимеда, равный

$$Ag = \frac{gd^3(\gamma - \gamma_0)}{\nu^2 \gamma_k}$$

γ — кажущаяся плотность твердых частиц, кг/м³; ε — порозность слоя; γ_k — плотность газового потока, кг/м³.

Порозность неподвижного слоя обычно равна 0,4. Порозность слоя в начале псевдоожижения, когда слой слегка расширен, может быть принята равной 0,5. Некоторую условность в существующие формулы вносит величина d , если твердый материал представляет собой полидисперсную смесь, т. е. смесь частиц широкого гранулометрического состава. Средний диаметр определяют по формулам

$$\frac{1}{d} = \sum \frac{x_i}{d_i} \quad (4)$$

$$d = \sum x_i d_i \quad (5)$$

где x_i — массовая доля частиц, имеющих диаметр d_i .

И. М. Разумов рекомендует при определении потери напора в слое сыпучего материала использовать формулу (4), которая дает несколько более низкие значения d , так как потеря напора с уменьшением диаметра частиц возрастает, и формула (4) обеспечивает некоторый запас.

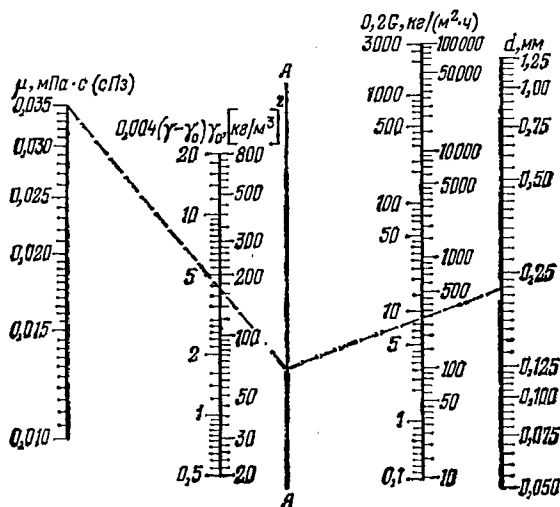


Рис. 7. Номограмма для приближенного определения критической скорости псевдоожижения (данные М. Лева).

А — А — вспомогательная шкала.

Для приближенных расчетов критической скорости псевдоожижения можно рекомендовать номограмму, изображенную на рис. 7.

Пример пользования номограммой показан пунктирными линиями. На крайней слева шкале отложена вязкость μ ожижающего газа при рабочих температуре и давлении; на второй левой шкале откладывают величину $0,004(\gamma - \gamma_0)\gamma_0$, где γ — кажущаяся плотность частиц (кг/м^3), а γ_0 — плотность газового потока (кг/м^3). Крайняя справа шкала указывает средний диаметр частиц d (мм); для широкой фракции его определяют как средневзвешенный. Скорость псевдоожижения G (вторая шкала справа) определяют как массовую скорость потока, отнесенную к свободному сечению аппарата и выраженную в $\text{кг/(м}^2 \cdot \text{ч)}$.

Для определения линейной скорости полученную величину следует разделить на 3600 γ_0 .

Пример. Определить критическую скорость псевдоожижения для фракции порошкообразного кокса со средним размером частиц 0,2 мм и плотностью 1700 кг/м^3 в среде дымовых газов при 550°C и $\approx 0,14 \text{ МПа}$ (избыток кислорода и оксид углерода в продуктах сгорания практически отсутствуют).

Продукты полного сгорания нефтяного кокса, представляющего собой на 97% углерод, будут состоять в основном из азота (азот из воздуха) и диоксида углерода. Простейшим подсчетом можно установить, что в продуктах сгорания

содержится 71,0% (об.) азота и 27,0% (об.) диоксида углерода; остальные 2,0% (об.) — водяной пар.

Средняя плотность газа равна

$$\frac{28,0 \cdot 71 + 44 \cdot 0,27 + 18 \cdot 0,02}{22,4} = 1,43 \text{ кг/м}^3$$

а в рабочих условиях она составит:

$$\frac{1,43 \cdot 1,4 \cdot 273}{823} = 0,66 \text{ кг/м}^3$$

Вязкость газа определяют по справочникам*. При 550 °С динамическая вязкость азота равна $3,533 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с), а для диоксида углерода $3,468 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с). Вследствие близости этих значений вязкость дымовых газов условно принимаем равной $3,5 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с), т. е. 0,035 сПз.

При определении произведения $(\gamma - \gamma_0)\gamma_0$ вследствие большой разницы в плотности твердых частиц и газа величиной γ_0 в первом множителе можно пренебречь. Отсюда имеем:

$$\gamma\gamma_0 = 1700 \cdot 0,66 = (1122 \text{ кг/м}^3)^2$$

Для использования номограммы, изображенной на рис. 7, умножаем 1122 на 0,004 и получаем 4,5. Соединяя прямой отложенные на левых шкалах номограммы значения $\mu = 0,035$ мПа·с и $\gamma\gamma_0 \cdot 0,04 = 4,5$, а также точку пересечения прямой на вспомогательной шкале $A-A$ с точкой, соответствующей диаметру частиц 0,2 мм на правой шкале, получаем 0,2 $G = 9$, т. е. $G = 45$ кг/(м²·ч). Для перевода критической массовой скорости начала псевдоожижения в линейную делим полученное значение G на плотность газа и на 3600:

$$w_{кр} = \frac{45}{0,66 \cdot 3600} \approx 0,019 \text{ м/с}$$

Если исходные данные выходят за пределы шкал номограммы, можно использовать уравнение, по которому она была построена:

$$G = 0,00923 d^{1,82} \frac{[(\gamma - \gamma_0)\gamma_0]^{0,94}}{\mu^{0,88}} \quad (6)$$

Здесь все обозначения прежние, но d выражен в м, а μ — в кг/(м·с); при этом G получается в кг/(м²·с).

Обычно практическая скорость псевдоожижения намного выше критической; в промышленных аппаратах осуществляют очень интенсивное псевдоожижение при скоростях, превышающих критическую в несколько раз, с целью улучшения теплопередачи и условий контакта, а также для сокращения диаметра аппарата. Отношение практической скорости псевдоожижения газа к критической называется *приведенной скоростью псевдоожижения*.

Для расчета скорости витания частиц из соображений, изложенных на стр. 38, И. М. Разумов рекомендует формулу (5), дающую несколько более высокие значения искомой скорости.

* Например, Вукалович М. М. и др. Термодинамические свойства газов. М., Машгиз, 1953. 373 с.

Для характеристики глубины контактного процесса вводят понятия *объемной* или *массовой скорости подачи сырья*, т. е. скорости, с которой сырье поступает на единицу объема или массы теплоносителя. Скорость подачи сырья в реактор измеряют в $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ или в $\text{кг}/(\text{кг} \cdot \text{ч})$, т. е. в обоих случаях после упрощения размерность относительной скорости подачи получается ч^{-1} . Поскольку плотность сырья и насыпная плотность катализатора не совпадают, численные значения объемной и массовой скорости не равны, и во избежание ошибки следует писать их полную размерность или делать специальную оговорку. Применительно к системам с псевдоожиженным слоем твердого материала следует указывать скорость на единицу массы частиц, так как объемы их в свободно насыпанном и псевдоожиженном слоях неодинаковы.

Для систем с подвижными твердыми частицами применяют еще понятие *кратности циркуляции*, означающее массовое отношение циркулирующего теплоносителя (или катализатора) к сырью и выражаемое в $\text{кг}/\text{кг}$ (безразмерная величина). Легко видеть, что длительность пребывания теплоносителя (или катализатора) в зоне реакции обратно пропорциональна кратности его циркуляции. Если массовая скорость подачи сырья равна $g (\text{ч}^{-1})$, а кратность циркуляции теплоносителя $n (\text{кг}/\text{кг})$, то длительность пребывания теплоносителя в реакционной зоне составит (в ч):

$$\tau = \frac{1}{gn}$$

При понижении массовой (или объемной) скорости подачи сырья процесс углубляется. Если теплоноситель является одновременно и катализатором, при увеличении кратности циркуляции длительность пребывания катализатора в реакционной зоне сокращается и тем самым повышается его средняя каталитическая активность. Однако высокая кратность циркуляции неэкономична, так как в этом случае увеличиваются энергетические затраты на пневмотранспортирование, ухудшается процесс отпаривания или повышается соответствующий расход пара.

При расчете реакционных устройств, работающих по принципу псевдоожиженного слоя, необходимо знать степень расширения слоя. По аналогии с уравнением (3) для свободно насыпанного слоя, порозностью слоя называют отношение разности кажущейся плотности частиц и плотности псевдоожиженного слоя к кажущейся плотности:

$$\varepsilon = \frac{\gamma_k - \gamma_{\text{сл}}}{\gamma_k} \quad (7)$$

где γ_k — кажущаяся плотность твердых частиц (масса единицы объема), $\text{кг}/\text{м}^3$; $\gamma_{\text{сл}}$ — плотность псевдоожиженного слоя, $\text{кг}/\text{м}^3$.

С повышением температуры критическая скорость псевдоожигения, а следовательно, и практические значения приведенных скоростей псевдоожигения уменьшаются. Это можно объяснить преобладающим влиянием на критическую скорость псевдоожигения вязкости газовой среды: вязкость с повышением температуры возрастает в большей степени, чем уменьшается плотность данного газа.

Для мелкоизмельченного материала можно приближенно принять:

$$\frac{\omega_{t_2}}{\omega_{t_1}} \cong \frac{\gamma_{t_2} \nu_2}{\gamma_{t_1} \nu_1} \quad (8)$$

где ω_{t_1} и ω_{t_2} — скорости псевдоожигения при температурах t_1 и t_2 ; γ и ν с соответствующими индексами — плотность и кинематическая вязкость газа при этих температурах.

В приведенном примере

$$\frac{\omega_{t_2}}{\omega_{t_1}} \cong \frac{0,525 \cdot 3,2}{1,293 \cdot 1,8} = 0,72$$

т. е. при повышении температуры воздуха до 400 °С критическая скорость псевдоожигения снизится примерно в 1,4 раза.

Например, при псевдоожигении слоя порошкообразного кокса со средним размером частиц 0,3 мм при комнатной температуре критическая скорость псевдоожигения равнялась 1,5 см/с; в условиях горения при ≈ 800 °С коксовый порошок того же гранулометрического состава переходил в состояние псевдоожигения при скорости газа в свободном сечении аппарата всего 0,68 см/с.

С повышением давления увеличивается вязкость газа и тем снижается критическая скорость псевдоожигения. Исследование режима псевдоожигения показало, что влияние давления особенно заметно до 5—6 МПа и возрастает для более крупных частиц, критическая скорость псевдоожигения которых соответствует турбулентному режиму потока. Например, для частиц катализатора диаметром 0,67 мм критическая скорость псевдоожигения при атмосферном давлении была равна 0,47 м/с, а при 1 МПа — гораздо меньше (0,27 м/с); в то же время критическая скорость псевдоожигения частиц размером 0,2 мм практически не зависела от давления*.

Каждому значению порозности слоя соответствует его определенная плотность. Однако даже при больших приведенных скоростях объем слоя увеличивается незначительно. При умеренных скоростях газа граница слоя вполне отчетлива, и слой может быть охарактеризован как плотный. С увеличением скорости газа унос частиц увеличивается, граница слоя стирается и плотность его снижается; при некоторой скорости газа его поток преодолевает силу тяжести частиц, и процесс псевдоожигения переходит в про-

* Данные Г. П. Сеченова и В. С. Альтшулера.

цесс пневмотранспорта твердых частиц. Для осуществления пневмотранспорта необходимо, чтобы скорость газа была больше скорости витания частиц, т. е. больше той скорости, при которой частица находится в равновесии (парит или витает) в потоке газа, так как ее вес уравновешивается подпором газа.

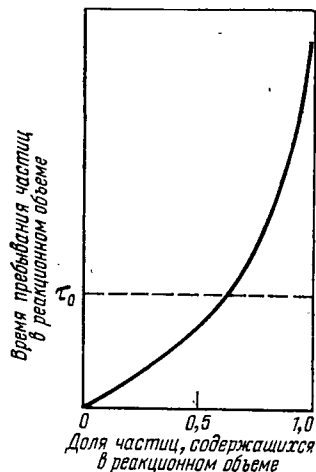
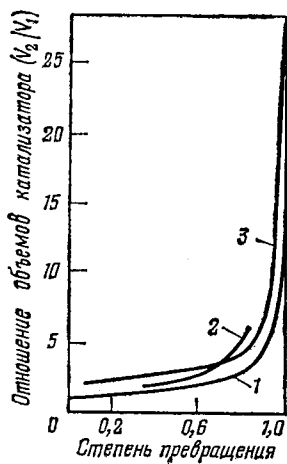


Рис. 8. Зависимость соотношения объемов катализатора в псевдооживленном слое (V_2) и в неподвижном слое (V_1) от степени превращения сырьа:

1 — реакция первого порядка; 2 — реакция второго порядка; 3 — реакция первого порядка с торможением продуктами.

Рис. 9. Распределение твердых частиц по времени их пребывания в аппарате с псевдооживленным слоем.

Существенную роль в механизме крекинга в псевдооживленном слое теплоносителя (или катализатора) играет диффузия газа к наружной поверхности частиц теплоносителя и к внутренней поверхности пор. Исследования псевдооживленного слоя показали, что в нем происходит перемешивание и твердой и газовой фаз. При этом перемешивание газовой фазы осуществляется в продольном направлении и почти отсутствует в радиальном. В результате состав реагирующей смеси практически одинаков по всей высоте слоя и на выходе из него. Отсюда следует, что для достижения заданной глубины превращения сырьа в псевдооживленном слое объем катализатора должен быть в несколько раз больше, чем в стационарном. Из рис. 8 видно, что объемы стационарного и псевдооживленного слоев для реакций первого и второго порядка близки при небольшой степени превращения и весьма различаются при углублении процесса. В случае торможения процесса образующимися продуктами разница становится заметной даже при малой глубине превращения.

Для псевдооживленного слоя характерна неравномерность пребывания частиц в реакционной и нагревательной зонах (рис. 9). Кривая распределения образует с осями графика площадь, равную величину площади прямоугольника, характеризующего среднее время пребывания теплоносителя в реакторе.

Если процесс каталитический, степень срабатываемости (а в регенераторе — степень восстанавливаемости) разных частиц катализатора неодинакова. Явление перемешивания твердой и газовой фаз может вызвать нежелательные побочные реакции и пропуск газов через слои.

Для устранения недостатков псевдооживленного слоя можно секционировать его на несколько слоев меньшей высоты, а также уменьшать диаметр аппарата и укрупнять частицы. Естественно, что вследствие небольшого размера частиц в системах с псевдооживленным слоем скорость газа, необходимая для их транспортирования, намного меньше, чем для крупногранулированного теплоносителя. Поэтому промышленное оформление транспорта порошкообразных теплоносителей менее громоздко и позволяет иметь установки большей мощности. Подобно реакторному блоку с крупногранулированным теплоносителем, реактор и нагреватель установок с псевдооживленным слоем можно располагать параллельно или по одной оси; в последнем случае устраняется одна из ветвей пневмоподъемника.

Реакторы лифтного типа, упоминавшиеся выше, лишены недостатков реакторов с псевдооживленным слоем — катализатор срабатывается (если речь идет о каталитическом процессе) более равномерно, хотя и наблюдается некоторое перемешивание частиц, летящих по трубопроводу. Основной регулируемый параметр лифт-реактора — кратность циркуляции твердых частиц по отношению к сырью. Зная эту величину, температуру и давление в начале и конце лифт-реактора, можно определить объем газовой фазы и коэффициент взвеси, т. е. число массовых частей твердого материала, приходящихся на одну массовую часть газа. Скорость движения взвеси должна превышать скорость витания самых крупных частиц, а высоту реактора h определяют по простой формуле:

$$h = w\tau$$

где w — линейная скорость движения взвеси, м/с; τ — необходимое время контакта твердых частиц с сырьем, заданное режимом процесса, с.

При определении скорости движения взвеси учитывают коэффициент скольжения, представляющий собой отношение средней скорости потока транспортирующего газа к средней скорости твердых частиц.

Процессы с псевдооживленным слоем теплоносителя широко применяют в нефтеперерабатывающей промышленности. По этому

принципу работают реакционные устройства установок каталитического крекинга, коксования, пиролиза, каталитического дегидрирования бутана, гидрокрекинга. Из родственных нефтепереработке процессов следует назвать газификацию угля, синтеза на основе водяного газа. Применение псевдоожиженного слоя особенно облегчает проведение процессов, сопровождающихся значительным тепловым эффектом, который легко компенсируется интенсивным подводом или отводом тепла в слое, а также переработку тех видов сырья, которые трудно нагревать до температуры реакции без их разложения (тяжелые, легко коксующиеся нефтяные остатки).

Исследованию и практическому применению явлений псевдоожижения посвящены многочисленные статьи и монографии (см. рекомендуемую литературу к разд. I).

Погоноразделительная аппаратура

Продукты термических и термокatalитических процессов направляют обычно в систему погоноразделения. В зависимости от вида процесса последовательность и тип погоноразделительных аппаратов различны.

Если требуется выделить из продуктов реакции наиболее тяжелые компоненты, то после реактора (печь или выносная камера)

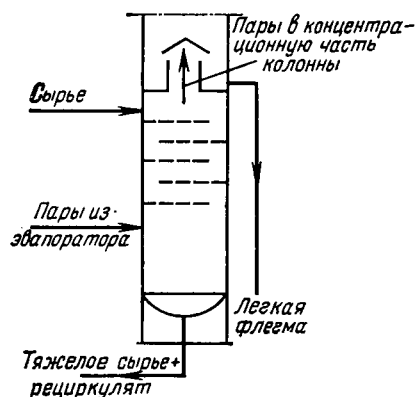


Рис. 10. Нижняя часть крекинг-колонны (с паровым питанием).

устанавливают полый цилиндрический аппарат—эвапоратор (испаритель), в котором происходят конденсация и отделение тяжелого остатка. Иногда, для того чтобы обеспечить эту конденсацию, в линию, соединяющую реактор с эвапоратором, подают насосом заданное количество охлаждающего нефтепродукта.

Колонны крекинг-установок в основном не отличаются от колонн атмосферной перегонки нефти по типу тарелок, способу подачи орошения, устройству отпарных секций для боковых погоньев. Однако крекинг-колонны обладают и некоторыми особенностями,

вызванными спецификой деструктивных процессов. К этим особенностям принадлежит, в первую очередь, значительный избыток тепла, вносимый в колонну парами из реактора или из эвапоратора. Например, на установках каталитического крекинга в колонну входят пары продуктов, нагретые до 500—520 °С, при замедленном коксовании — пары из коксовых камер с температурой ≈ 450 °С,

на установках термического крекинга — пары из эвапоратора, имеющие температуру $\approx 420^\circ\text{C}$.

На рис. 10 изображена нижняя часть крекинг-колонны, работающая как конденсатор смешения: пары продуктов из эвапоратора встречаются с потоком жидкого сырья. Поскольку температура паров значительно выше, чем температура сырья, происходит

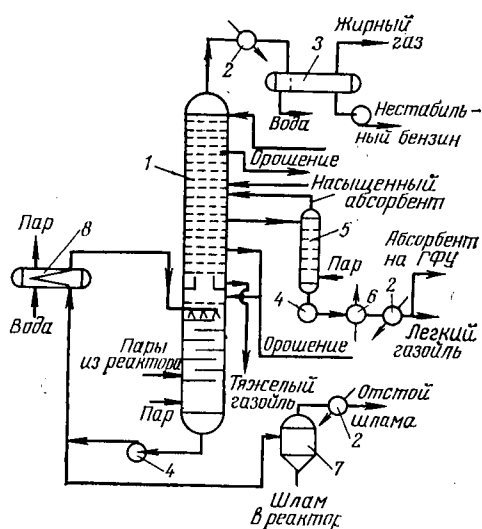


Рис. 11. Система утилизации тепла боковых и нижнего погонов ректификационной колонны на установке каталитического крекинга:

1 — колонна; 2 — конденсаторы и холодильники; 3 — газосепаратор; 4 — насосы; 5 — отпарная колонна; 6 — теплообменники; 7 — отстойник каталитического шлама; 8 — парогенератор.

нагрев и даже частичное испарение сырья при одновременной конденсации наиболее тяжелых продуктов; в итоге в нижней части колонны находится смесь утяжеленного (или только нагретого) сырья и рециркулята, а сверху уходят пары облегченного фракционного состава.

На установках термического крекинга под давлением применяют комбинированные колонны. Их нижняя часть служит аккумулятором для смеси тяжелого сырья и рециркулята, со сборной тарелки отбирают легкую газойлевую фракцию (питание печи легкого сырья), а сверху уходит смесь паров бензина и газа.

Если в колонну сырье не подают, нерационально снимать избыток тепла только верхним орошением колонны, и практикуется подача промежуточного циркуляционного орошения в нескольких сечениях колонны. Тепло, отнимаемое циркуляционным орошением, используют для подогрева сырья в теплообменниках или для

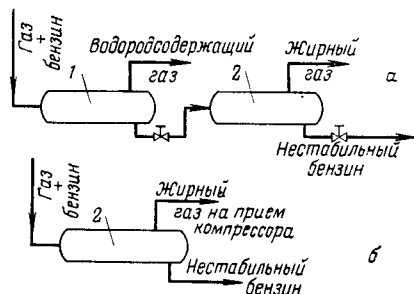


Рис. 12. Газосепараторы высокого (1) и низкого (2) давления.

получения водяного пара. Для крекинг-колонн характерно также отсутствие отпарной секции для остатка, так как последний либо направляют на крекинг, либо отводят как побочный продукт, не требующий четкой ректификации.

На рис. 11 представлена промышленная колонна каталитического крекинга. При отводе только одного бокового погона (легкий газойль) в колонне имеются три промежуточных орошения, причем вырабатывается водяной пар трех параметров: 0,3, 0,8 и 1,2 МПа. В нижней части колонны содержатся только каскадные тарелки для осуществления эффективного контакта паров и циркулирующего остатка.

Все процессы деструктивной переработки нефтяного сырья сопровождаются газовыделением, поэтому для многих термических и термокаталитических процессов характерны газосепараторы (рис. 12). Их назначение — отделить жидкий продукт (чаще всего бензин) от газа.

В зависимости от назначения давление в газосепараторах бывает различным. Чем выше давление в газосепараторе, тем легче газ, отделяющийся от жидкой фазы, и тем больше растворено в жидкости более тяжелых газообразных компонентов. Например, в системах каталитического риформинга, гидроочистки и гидрокрекинга, протекающих в атмосфере циркулирующего водорода, первый по ходу газо-жидкостной смеси газосепаратор служит для отделения водородсодержащего газа, в котором концентрация водорода достигает 90% (об.), а остальные 10% (об.) — в основном метан и этан. Катализат, содержащий растворенный углеводородный газ, перепускают во второй газосепаратор, где давление ниже и где за счет перепада давления из катализата выделяется большая часть растворенного газа. Схема соединения газосепараторов представлена на рис. 12, а.

Давление в первом газосепараторе обычно близко к давлению в реакторе, отличаясь от него только на величину гидравлических потерь в системе теплообмена и конденсации паров. Так, избыточное давление в газосепараторе на установке каталитического крекинга не превышает 0,10—0,15 МПа, поэтому для вывода жирного газа из системы на разделение приходится использовать компрессор (рис. 12, б). В противоположность этому, на установке гидрокрекинга водородсодержащий газ из сепаратора уходит при 15—17 МПа.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Обрядчиков С. Н. Технология нефти. М., Гостоптехиздат, 1952. Ч. II. 408 с.
Забродский С. С., Гидродинамика и теплообмен в псевдоожигенном слое. М., Госэнегрониздат, 1963. 488 с.

Гельперин Н. И., Айнштейн В. Г., Кваша В. Б. Основы техники псевдооживления. М., Химия, 1967. 664 с.

Катализ в кипящем слое/Под ред. Н. И. Мухленова. М., Химия, 1971. 312 с.

Лева М. Псевдооживление. Пер. с англ./Под ред. Н. И. Гельперина. М., Гостехиздат, 1961. 400 с.

Разумов М. М. Псевдооживление и пневмотранспорт сыпучих материалов. М., Химия, 1972. 240 с.

Ерайнес Я. М. Введение в теорию и расчеты химических и нефтехимических реакторов. М., Химия, 1976. 232 с.

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ГЛАВА III

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО И ГАЗОВОГО СЫРЬЯ

Основы термодинамики термического крекинга

При современном уровне развития термических процессов сырье для них может быть разнообразным: от низших газообразных углеводородов до тяжелых высокомолекулярных остатков. Поэтому для исследователя и инженера-нефтяника интересно выяснить поведение при высоких температурах самого различного нефтяного и газового сырья, и термический крекинг изучают как на индивидуальных углеводородах, так и на нефтяных фракциях и остатках.

Исследование крекинга углеводородов позволяет получить более строгие кинетические данные и изучить механизм процесса. Эта задача облегчается возможностью четкого отделения продуктов реакции от непрореагировавшего сырья. При крекинге широких нефтяных фракций определить глубину превращения затруднительно, так как сложность химического состава сырья, как сказано выше, не позволяет идентифицировать его непревращенную часть. Однако это обстоятельство не снижает ценности исследований сырья широкого фракционного состава, потому что позволяет определить такой необходимый показатель, как относительную скорость крекинга (т. е. скорость образования бензина, газа, кокса и других продуктов) при различных температурах. Эти показатели могут быть использованы при проектировании и эксплуатации промышленных установок.

Результаты крекинга индивидуальных углеводородов позволяют судить о поведении в этом процессе даже их простейших смесей лишь с некоторым приближением из-за взаимодействия продуктов реакции, а также возможного взаимного торможения этих реакций. В еще большей степени это относится к сложным углеводородным смесям — нефтяным фракциям, при крекинге которых взаимодействие образующихся продуктов и компонентов исходного сырья значительно изменяет состав конечных продуктов превращения, т. е. результат процесса. Поэтому, говоря о крекинге углеводородов какого-либо ряда, обычно имеют в виду начальные

стадии процесса — образование первичных продуктов. При более глубоком крекинге значительную роль приобретают превращения этих первичных и последующих продуктов.

Возможность протекания крекинга определяют исходя из изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) ΔG . Значения стандартных (при 298 К) энергий Гиббса или, что то же, энергий при постоянном давлении, имеются в таблицах термодинамических величин*. Чем ниже ΔG , тем больше стабильность углеводорода.

Приблизленно изменение ΔG_T^0 при любой температуре определяют по уравнению:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (9)$$

где ΔH_{298}^0 — тепловой эффект реакции, вычисляемый по теплотам образования или по теплотам сгорания исходного сырья и продуктов реакции; T — абсолютная температура реакции; ΔS_{298}^0 — изменение энтропии в результате химической реакции, вычисляемое на основе табличных данных по абсолютным значениям энтропии для компонентов реакции.

Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия реакции:

$$\ln K_P = - \frac{\Delta G^0}{RT} \quad \text{или} \quad \Delta G^0 = -19,124T \lg K_P \quad (10)$$

Константа равновесия равна

$$K_P = \frac{k_1}{k_2}$$

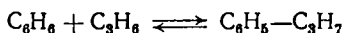
где k_1 и k_2 — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций. Если скорость прямой реакции больше скорости обратной, то $k_1 > k_2$ и, следовательно, $K_P > 1$ и $\lg K_P > 0$, т. е. ΔG^0 должно иметь отрицательное значение. Чем меньше абсолютная величина ΔG^0 , тем больше термодинамическая вероятность прямой реакции; другими словами, самопроизвольно идущая реакция сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала системы.

Для равновесной реакции имеем:

$$\Delta G^0 = m_1 G_1^0 + m_2 G_2^0 = \dots - n_1 G_1^0 - n_2 G_{11}^0 \quad (11)$$

где G_1^0 , G_2^0 , G_1^0 и G_{11}^0 — изобарно-изотермический потенциал образования соответственно конечных продуктов и исходных веществ; m_1 , m_2 , n_1 и n_2 — стехиометрические коэффициенты.

Пример. Определить термодинамическую вероятность алкилирования бензола пропиленом при 25 °С:



* См., например, Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. М., Гостоптехиздат, 1960. 576 с.

При известной энергии Гиббса для бензола, пропилена и изопропилбензола ($G_{\text{C}_6\text{H}_6}^0 = 146,47$ кДж/моль, $G_{\text{C}_3\text{H}_6}^0 = 77,86$ кДж/моль, $G_{\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7}^0 = 183,93$ кДж/моль) получаем:

$$\Delta G^0 = 183,93 - 146,47 - 77,86 = -40,40 \text{ кДж/моль}$$

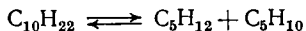
Отсюда видно, что алкилирование может протекать при комнатной температуре (25 °C), хотя скорость реакции может быть при этом очень невелика.

Изменение энергии Гиббса при крекинге позволяет установить относительные границы термической стабильности. Для любой реакции $\Delta G^0 = 0$ при некоторой температуре t . Так, для n -бутана при его дегидрогенизации при $\approx 647^\circ\text{C}$ имеем $\Delta G^0 = 0$, а при расщеплении этого углеводорода условие $\Delta G^0 = 0$ соответствует температуре 313°C . По этим данным легко определить границы возможного протекания реакции и одновременно сделать вывод о преобладающем значении реакций расщепления.

Абсолютные значения энергий Гиббса позволяют также судить о термической стабильности углеводородов: положительные значения свидетельствуют о преимущественной возможности разложения. Так, при 527°C изобарно-изотермический потенциал образования метана равен $-2,30$ кДж/моль, а для додекана $+669,12$ кДж/моль. Известно, что при этой температуре метан практически стабилен, а додекан легко разлагается.

Используя значения энергии Гиббса, можно вывести ее зависимость от температуры при данной реакции, а также найти константы равновесия при любой температуре.

Пусть, например, происходит разложение n -декана на пентан и амилен:



Изобарно-изотермические потенциалы образования каждого из этих углеводородов при 298 К соответственно равны (по справочным таблицам): 33,35, 8,37 и 79,33 кДж/моль. Тогда запишем

$$\Delta G_{298} = -8,37 + 79,33 - 33,35 = +37,61 \text{ кДж/моль}$$

т. е. реакция при данной температуре не пойдет. Аналогичные подсчеты для 800 К дают:

$$\Delta G_{800} = 245,89 + 266,02 - 547,27 = -35,36 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, при 800 К (527°C) реакция термодинамически возможна. Поскольку зависимость изменения энергии Гиббса от температуры имеет линейный характер ($\Delta G_T = A + BT$), можно определить по двум значениям ΔG_T коэффициенты A и B этого уравнения

$$+37,61 = A + B \cdot 298 \qquad -35,36 = A + B \cdot 800$$

$$\text{откуда } A = +80,64 \quad \text{и} \quad B = -0,145$$

а уравнение для данной реакции будет иметь вид:

$$\Delta G_T = 80,64 - 0,145T$$

Отсюда $\Delta G_T = 0$ при 556 К (283°C), т. е. рассмотренная реакция разложения n -декана термодинамически возможна при температурах выше 283°C (при 283°C скорость разложения ничтожно мала).

Анализ реакций, типичных для деструктивных процессов переработки нефтяного сырья, показывает, что термодинамическая вероятность их протекания возрастает с повышением температуры для реакций разложения и, напротив, с понижением температуры — для реакций синтеза (алкилирование, полимеризация, гидрирование). Это не означает, что все реакции синтеза осуществляют в промышленных условиях при низких температурах, поскольку скорость их протекания может оказаться слишком мала.

В гл. I говорилось о способах определения теплоты реакций, протекающих при химической переработке нефтяного сырья, и о значении этого показателя для проектирования и эксплуатации промышленных установок. Следует иметь в виду, что теплота реакций разложения не зависит от молекулярной массы исходного углеводорода, если отнести ее на 1 моль превращенного сырья. Так, при 500°C теплота образования этилена из *n*-бутана и из *n*-декана одинакова и составляет ≈ 92 кДж на 1 моль сырья; однако в пересчете на 1 кг сырья эти теплоты составят соответственно 1590 и 650 кДж/кг, что свидетельствует о большей термической стабильности *n*-бутана.

Теплоту реакции термического крекинга иногда относят к единице массы продуктов превращения (бензин или сумма бензина и

Таблица 1. Теплота реакций основных термических процессов

Процесс	Сырье	Тепловой эффект, кДж/кг (ккал/кг)		Способ получения данных
		на 1 кг сырья	на 1 кг бензина	
Крекинг под давлением	Газойлевый дистиллят	—	1250—1460 (298—349)	Обследование промышленных установок (С. Н. Обрядчиков и др.)
То же	То же и мазут	—	1250—1670 (298—399)	Калориметрически (Б. К. Америк и др.)
Висбрекинг	Тяжелые остатки	117—234 (28—56)	—	Вычислено (В. Л. Нельсон)
Пиролиз-дегидрирование	Этан	4460(1070)	—	То же
Пиролиз	<i>n</i> -Бутан	$\approx 1250(\approx 298)$	—	То же
Замедленное коксование	Тяжелые остатки	84—168 (20—40)	—	Обработка промышленных данных (Е. В. Смидович)
Периодическое коксование	Крекинг-остаток высокопарафинистой нефти	210($\approx 50,3$)	—	Вычислено по лабораторным данным (Г. Г. Вальявин и соавт.)

газа). Такой способ выражения условен, так как тепло затрачивается и на образование более тяжелых продуктов разложения, а кроме того, образование продуктов уплотнения сопровождается выделением тепла. Более удобно относить тепло на 1 кг превращенного сырья.

В табл. 1 приведены данные о теплотах реакции основных термических процессов переработки нефтяного сырья.

Основы химизма и механизма термических превращений

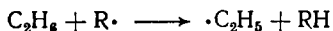
Крекинг парафиновых углеводородов. Для крекинга парафинов характерен их распад на более низкомолекулярные углеводороды. Продукты распада состоят из парафиновых и олефиновых углеводородов и водорода.

Термическая стабильность низших, газообразных парафинов очень велика. Так, метан ниже 700—800 °С практически не разлагается. Значительная стабильность метана объясняется тем, что в его молекуле отсутствуют связи С—С, энергия диссоциации которых меньше, чем для связей С—Н. При умеренной глубине разложения метана основными продуктами его крекинга являются этан и водород.

Этан и пропан склонны к реакциям дегидрогенизации с образованием соответствующих олефинов, но для пропана уже при 600 К вероятность разложения на метан и этилен в 1,5 раза больше, чем вероятность дегидрирования до пропилена.

По мере увеличения молекулярной массы исходного углеводорода термическая стабильность его падает, и преобладающими становятся реакции расщепления молекул по связи С—С. Так, *n*-бутан дегидрируется при крекинге всего на 10%; при этом в качестве основных продуктов образуются смеси метана с пропиленом и этана с этиленом.

Ф. Райс предложил цепной механизм распада парафиновых углеводородов при крекинге. Поскольку энергия связи С—С меньше, чем энергия связи С—Н, то первичный распад молекулы парафинового углеводорода происходит по этой связи и дает радикал, обладающий неспаренным электроном: $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ и т. д. Продолжительность существования радикалов, более сложных, чем $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, при температурах крекинга ничтожно мала. Они мгновенно распадаются на более простые, которые могут вступать в реакции с молекулами углеводородов, отнимая у них водород и превращаясь, в свою очередь, в насыщенный углеводород, например:



Образовавшийся радикал вступает в реакцию с новыми молекулами углеводородов. Если этот радикал имеет сложное строение, он

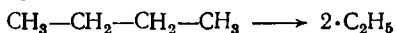
мгновенно распадается на более простой радикал и непредельный углеводород:



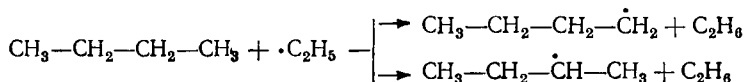
Радикалы, существующие достаточно продолжительное время, чтобы при данной температуре вступить во взаимодействие с углеводородом (к ним относятся $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{CH}_3$ и $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$), называются свободными.

Рассмотрим последовательность термического разложения парафиновых углеводородов по Райсу на примере *n*-бутана.

1. Первичный распад молекулы на радикалы. Поскольку дегидрирование здесь менее вероятно, чем разрыв по связи $\text{C}-\text{C}$, можно предположить образование двух радикалов:



2. Развитие цепи. Образовавшийся радикал взаимодействует с молекулой исходного углеводорода:



Райс определяет вероятность места отрыва водорода, присоединяющегося к свободному радикалу, исходя из следующих соображений:

а) число одинаковых групп, содержащих водород (в данном случае две крайних группы $\cdot\text{CH}_3$ и две средних группы $\cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2$);

б) число атомов водорода в группе (три и два для $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$);

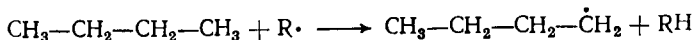
в) относительная скорость взаимодействия радикалов с атомами водорода при первичном ($\cdot\text{CH}_3$) и вторичном ($\cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2$) атомах углерода при данной температуре. Водород при третичном атоме углерода наиболее активен.

Относительная скорость взаимодействия радикалов с атомами водорода по Райсу такова:

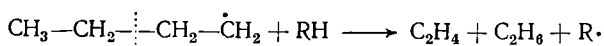
°C	$\cdot\text{CH}_3$	$\cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\cdot\dot{\text{C}}\text{H}$
300	1	3	33
600	1	2	10
1000	1	1,6	5

Из этих данных видно, что при 600°C скорость взаимодействия водорода при группе $\cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2$ вдвое больше, чем при группе $\cdot\text{CH}_3$.

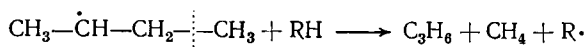
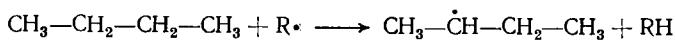
Выше показано, что распад *n*-бутана может протекать по двум вариантам. Первый такой



но радикал $\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ нестабилен и распадается по связи, отстоящей, по крайней мере, через одну от группы с неспаренным электроном, так как смежная с этой группой связь наиболее прочна:

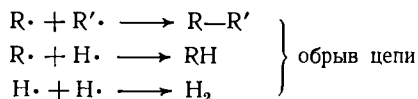


Второй вариант такой:



В итоге первая реакция дает этилен и этан, а вторая пропилен и метан. Вероятность первой реакции по вышесказанному равна $2 \cdot 3 \cdot 1 = 6$. Вероятность второй реакции составляет: $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$, т. е. из четырнадцати молекул $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ шесть разложатся на C_2H_4 и C_2H_6 , а восемь — на C_3H_6 и CH_4 .

3. Образующиеся радикалы вновь вступают во взаимодействие с молекулами исходного углеводорода, концентрация радикалов возрастает и возникает значительная вероятность столкновения двух радикалов с образованием парафиновых углеводородов или молекулы водорода:



Теория радикалов позволяет довольно точно предсказать состав продуктов распада простейших парафиновых углеводородов при давлении, близком к атмосферному.

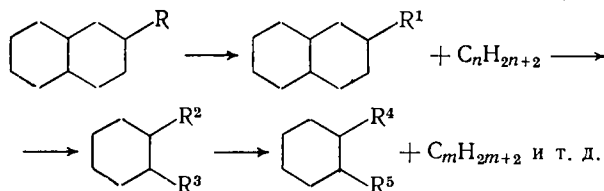
Крекинг наftenовых углеводородов. Термический распад наftenовых углеводородов происходит не по радикально-цепному, а по молекулярному механизму. Некоторые исследователи* предполагают возможность крекинга циклопропана, циклобутана и их производных через стадию образования бирадикалов.

Наиболее вероятным направлением термического разложения алкилнаftenового углеводорода является разрыв алкильной цепи, так как связи $\text{C}-\text{C}$ в цикле значительно прочнее связей в алкильной группе; при повышении температуры может происходить полное деалкилирование углеводорода с последующим насыщением водородом свободной связи у атома углерода, входящего в цикл.

При более жестком режиме крекинга происходит, кроме того, разрыв кольца с образованием олефиновых или диеновых углеводородов. Бициклические наftenы с алкильными цепями сначала превращаются в полностью или частично деалкилированные наф-

* Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М., Химия, 1970. 186 с.

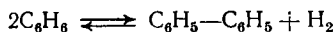
тены с последующим разрывом одного из колец и дальнейшим деалкилированием моноциклического нафтена:



Дегидрогенизация моноциклических нафтенов до соответствующих ароматических углеводородов протекает через стадию образования циклических непредельных углеводородов. Эта реакция свойственна жесткому режиму крекинга (главным образом пиролизу). Так, превращение циклогексана в бензол протекает с отрицательным изменением энергии Гиббса при температурах выше 660°C. При 622°C, по данным Ф. Е. Фрея, крекинг циклогексана дал 44,1% олефинов (до C₄), 9,5% бутадиена, 3,7% цикlopентена и амиленов, 4,9% циклогексена и циклогексадиена и только 0,9% бензола (и 1,2% высших углеводородов).

Бициклические нафтенy, например декалин, при крекинге также в основном дают продукты разложения (алифатические углеводороды, моноциклические нафтеновые и ароматические углеводороды) и в меньшей степени — продукты дегидрирования (в данном случае тетралин и нафталин).

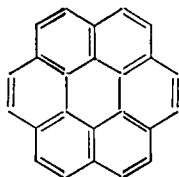
Крекинг ароматических углеводородов. Простейшим представителем голаядерных углеводородов является бензол (т. кип. ≈ 80°C). Бензольное кольцо чрезвычайно стабильно, однако бензол довольно легко переходит в дифенил, что сопровождается выделением водорода:



Помимо дифенила образуются полифенилы, а также смолистые вещества и кокс. В газах крекинга кроме основного продукта разложения — водорода — содержатся парафиновые углеводороды, что можно объяснить разрывом части молекул исходного бензола. Так как образование дифенила из бензола — обратимая реакция, то при соответствующих условиях (при повышении парциального давления водорода) равновесие сдвигается в сторону образования бензола (наряду с образованием продуктов конденсации).

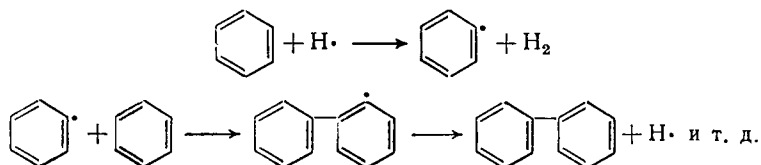
Аналогично бензолу ведет себя нафталин. При его крекинге жидкие продукты разложения не образуются, а получаются только продукты конденсации (динафтил) и газ, богатый водородом. Такое направление реакции свойственно и трехкольчатым ароматическим углеводородам — антрацену и фенантрeну. Однако установлено, что некоторые еще более сложные ароматические углево-

дороды термически стабильны. Так, коронен, имеющий общую формулу $C_{24}H_{12}$

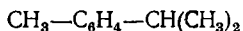


перегоняется без разложения при весьма высоких температурах (намного выше 500°C).

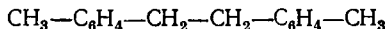
М. Д. Тиличев предложил радикальный механизм распада голаядерных ароматических углеводородов, хорошо совпадающий с результатами экспериментальных исследований. Образование ароматического радикала происходит в результате взаимодействия бензола (нафталина и т. д.) с атомом водорода:



Ароматические радикалы вступают в реакции рекомбинации, приводящие ко все большему усложнению структуры образующихся молекул и к обеднению их водородом. Поскольку связи в ароматических кольцах очень прочны, при крекинге алкилароматических углеводородов происходит в первую очередь частичное отщепление алкильной цепи с образованием алкилароматических углеводородов более простого строения. Так, в процессе крекинга цимола (*n*-метилизопропилбензол)



было получено 26% толуола и ксилолов; бензол отсутствовал, т. е. полного деалкилирования не происходило. Для алкилароматических углеводородов характерна конденсация через метильные группы, а не путем соединения бензольных колец. Например, при крекинге *n*-ксилола получается *n*-диксилол:



Аналогично ведут себя и некоторые полициклические углеводороды с боковыми цепями, например метилнафталин. При высоких температурах крекинга ($700\text{—}800^{\circ}\text{C}$) может протекать дегидрирование алкильной цепи, например этилбензол частично превращается в стирол.

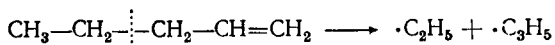
Крекинг непредельных углеводородов. Нефтяные фракции и остатки от прямой перегонки нефти содержат очень небольшое ко-

личество непредельных углеводородов. Тем не менее поведение последних при термическом крекинге нефтяного сырья представляет практический интерес, так как олефины являются продуктами первичного распада парафинов. Непредельные углеводороды могут также содержаться и в нефтяном сырье вторичного происхождения: в дистиллятах термического и каталитического крекинга, коксования и т. д.

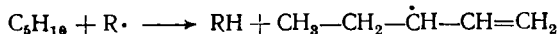
Олефинам свойственны весьма разнообразные термические превращения, направление которых зависит от температуры и давления. Умеренная температура (примерно до 500°C) и высокое давление способствуют протеканию полимеризации олефинов; напротив, высокая температура и низкое давление вызывают их распад. Так, из простейшего олефинового углеводорода — этилена — при ≈ 15 МПа уже при 370°C образовалось 92% жидких полимеров и 8% бутилена. При 625°C и атмосферном давлении выход жидких компонентов снизился до 32,9%; остальное приходилось на газообразные продукты. При повышении температуры до 800—900°C этилен не полимеризуется — идут реакции разложения и частично конденсации в ароматические углеводороды. Такое поведение характерно и для жидких олефинов.

Наряду с полимеризацией и разложением идут циклизация и дегидрогенизация олефинов. Наличие насыщенных углеводородов в продуктах крекинга олефинов показывает, что при разложении не только образуются два олефина меньшей молекулярной массы, но протекает реакция перераспределения водорода с образованием системы парафин+диен. Последний, будучи весьма нестабильным, вступает в реакции конденсации с олефинами.

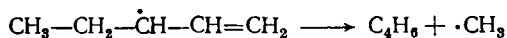
Механизм первичных реакций термического разложения олефинов, как и для парафинов, является радикально-цепным. При этом первичный распад олефина происходит по β -связи, имеющей наименьшую энергию диссоциации. Например, α -амилен будет распадаться на этильный и аллильный радикалы:



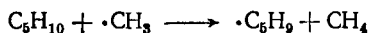
Образовавшиеся радикалы встречаются с исходным амиленом:



Радикал $\cdot\text{C}_5\text{H}_9$ нестабилен, и наибольшая вероятность его распада — отрыв метильного радикала:



Последующее развитие цепной реакции идет через радикал $\cdot\text{CH}_3$:



Для газов пиролиза характерно наличие бутадиена и метана. Бутадиен образуется также и прямым дегидрированием бутилена.

Крекинг сернистых соединений. Значительная доля перерабатываемых в Советском Союзе нефтей относится к сернистым (от 0,51 до 2% S) и высокосернистым (свыше 2% S). Как правило, концентрация сернистых соединений увеличивается с утяжелением нефтяных погонов. Содержание серы в бензиновых фракциях прямойгонки относительно невелико; в газойлях доля сернистых соединений может приближаться к концентрации ее в исходной нефти; в мазутах содержится в 1,5—2 раза больше серы, чем в исходной.

Среди сернистых соединений нефти преобладают тиофены и сульфиды. По данным Р. Д. Оболенцева, при перегонке высокосернистой нефти в светлые нефтепродукты (до 300 °C) попадает около 20 % серы, наполовину в виде сульфидов; из остальных 80 % серы, концентрирующейся в мазуте, 85—90 % составляет «тиофеновая» сера.

Данных о термической стабильности сернистых соединений нефти и о кинетике их разложения относительно мало. Известно, что некоторые сернистые соединения начинают разлагаться уже при 160—200 °C. Другие, напротив, термически довольно стойки. Так, разложение бензтиофена (изученного в виде 5 %-ного раствора в керосине) начинается только при 450 °C.

Разложение большинства сернистых соединений, содержащихся в нефти, сопровождается выделением сероводорода. Сульфиды и меркаптаны, например, разлагаются по реакциям:



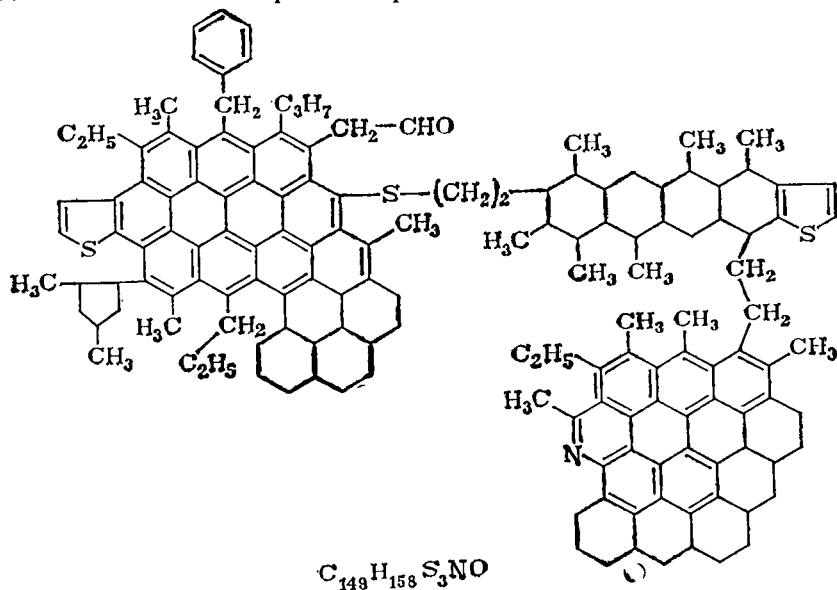
Поэтому газы, получаемые при крекинге сернистого сырья, как правило, содержат сероводород. При разложении сернистых соединений образуются также жидкие органические соединения серы, например меркаптаны, которые переходят в бензиновые фракции крекинга. Возможно также выделение свободной серы.

В промежуточных фракциях и продуктах уплотнения, полученных при термическом крекинге сернистого сырья, содержится значительное количество серы, что указывает на присутствие термически стабильных сернистых соединений. К их числу относятся соединения типа тиофенов, образовавшиеся в результате крекинга или перешедшие из исходного сырья.

Механизм реакций уплотнения. Протекание этих реакций обусловлено присутствием ароматических, непредельных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ нефти. С углублением крекинга в его продуктах накапливаются наиболее термически стабильные голаядерные (или с короткими алкильными цепями) полициклические ароматические углеводороды, которые вступают в реакции поликонденсации, постепенно обедняясь водородом.

Природные асфальтены имеют молекулярную массу 2000—2500

и представляют собой сочетание полициклических структур — преимущественно ароматических, но дополненных конденсированными нафтеновыми циклами, а также метильными и метиленовыми группами, атомами S, N и O. Строение природных асфальтенов одной из западносибирских нефтей таково:



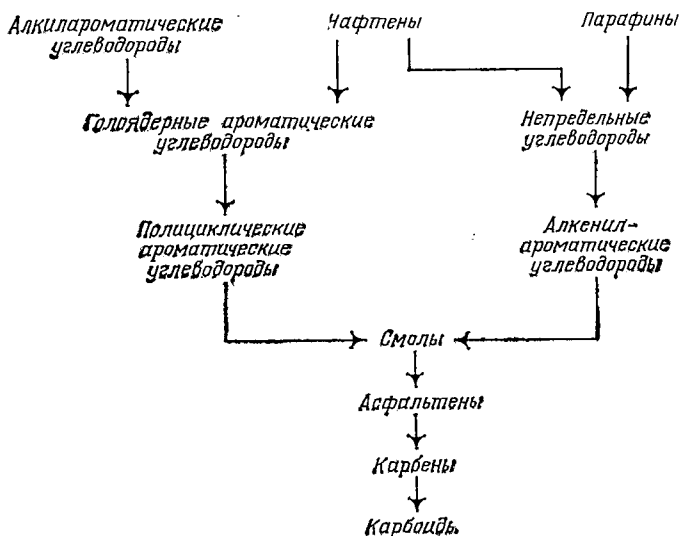
При термическом воздействии асфальтены разлагаются с образованием газа, жидких масел и кокса. Асфальтены разных нефтей очень неодинаковы по термической стабильности, что объясняется разнообразием их структуры и состава, однако большинство асфальтенов довольно стабильно.

Природные асфальтены (из нефти) содержатся только в остаточном прямогонном нефтяном сырье. При крекинге как остаточного, так и дистиллятного сырья образуются асфальтены вторичного происхождения, значительно отличающиеся от природных. Молекулярная масса их ниже, чем у природных, и тем меньше, чем глубже протекал крекинг. Так, для одного и того же сырья (смесь татарских нефтей) асфальтены, содержащиеся в мазуте, имели молекулярную массу ≈ 2500 , а асфальтены, содержащиеся в остатке после неглубокого крекинга гудрона, — всего 1300. Асфальтены, выделенные из смол пиролиза, в зависимости от жесткости процесса имели еще меньшую молекулярную массу (330—380).

Пониженная по сравнению с природными молекулярная масса вторичных асфальтенов объясняется менее сложным составом и структурой их молекул. Элементный состав асфальтенов различного происхождения представлен в табл. 2. Более высокое содержа-

ние углерода во вторичных асфальтенах свидетельствует о значительном преобладании в них ароматических структур и о малом содержании боковых алкильных цепочек.

Начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исходного сырья и режима крекинга. Сырье, содержащее парафиновые и алкилароматические углеводороды, претерпевает вначале разложение, подготавливающее материал для последующих реакций уплотнения; таким материалом являются голаядерные ароматические и непредельные углеводороды. Образование продуктов уплотнения происходит по радикально-цепному механизму через алкильные и бензильные радикалы. Последовательность и тип образующихся продуктов уплотнения ясны из схемы:



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

В промышленных условиях при жидкофазном крекинге в качестве конечного продукта образуется твердое углеродистое вещество — кокс. Основная его масса представлена карбоидами, но в процессе образования в коксе могут частично оставаться непревращенные продукты менее глубокого уплотнения — карбены, асфальтены и даже наиболее тяжелые углеводороды. Кокс может являться целевым продуктом, и в этом случае стремятся получить его максимальный выход (коксование). В других случаях образо-

Таблица 2. Асфальтены природного и вторичного происхождения

Происхождение	Мол. масса	Плот- ность, кг/м ³	Элементный состав, %				Отно- шение С : Н
			С	Н	S	N + O	
Нефть Западной Сибири* (Мамонтовская)	2080	1178	86,52	7,59	5,38	0,51	11,4
Самотлорская нефть	2670	1092	88,70	8,69	2,00	0,61	10,2
Смесь татарских нефтей**	2500	—	86,86	8,69	4,45	Не опре- деляли	10,0
Крекинг-остаток гудрона той же смеси	1300	—	88,72	6,96	4,32	—	12,7
Смола, получаемая при пи- ролизе керосина***							
мягкий режим	380	—	93,37	6,37	Нет	0,26	14,7
жесткий режим	330	—	93,83	5,42	»	0,75	17,3

* Данные Л. Е. Свинтицких.

** Данные Н. С. Казанской и Е. В. Смидович.

*** Данные О. Ф. Глаголевой, Л. И. Сосулиной и Е. В. Смидович.

вание кокса нежелательно; например, при пиролизе с целью получения газообразных олефинов в трубчатом реакторе последний может закоксовываться, и в результате пробег установки сокращается.

Основы кинетики термических процессов

Чтобы установить оптимальные режимы термодеструктивных процессов переработки нефтяного сырья, необходимо располагать данными о кинетике соответствующих реакций, причем важно, чтобы эти данные были получены в условиях, моделирующих промышленный процесс.

Если промышленный процесс оформлен как полностью непрерывный, т. е. с непрерывной подачей сырья и непрерывным выводом продуктов, изучение его в периодически действующем аппарате (например, в лабораторном кубе) может дать только приближенные данные о материальном балансе и качестве получаемых продуктов. Что же касается данных по кинетике процесса, т. е. получения зависимости глубины превращения сырья от температуры и времени, то эти сведения будут еще более условны. Последнее объясняется тем, что при периодическом процессе продукты непрерывно уходят из зоны реакции, а непрореагировавшее сырье вместе с продуктами первичного разложения и уплотнения остается в жидкости (в аппарате). При этом температурный режим и особенно время пребывания сырья в зоне реакции, как правило, не будут совпадать с заводскими и могут быть сопоставлены

с ними только условно, если использовать в качестве критерия глубину разложения сырья или выход целевого продукта.

Изучение кинетики превращения сырья в аппарате периодического действия, однако, может в некоторых случаях дать интересные и надежные результаты. Для этого необходимы два условия: 1) проведение крекинга с небольшой глубиной превращения сырья и 2) использование сырья тяжелого фракционного состава. При небольшой глубине превращения можно установить кинетику первичных реакций разложения сырья, но осложненных еще частичным испарением продуктов, вторичными реакциями распада и уплотнения. С другой стороны, использование тяжелого сырья обеспечивает минимальное испарение и сырья и продуктов его первичного распада.

На лабораторной проточной установке сырье проходит через реакционную зону непрерывно, при постепенном возрастании глубины его превращения, т. е. в этом отношении процесс полностью воспроизводит промышленный. Однако и в этом случае имеются условия, несоблюдение которых может исказить получаемые результаты. К числу их относится гидравлический режим потока — как правило, турбулентный в реакционных змеевиках промышленных печей и часто ламинарный на лабораторных установках. Это обуславливает в последнем случае возможность местных перегревов стенки, приводящих к побочным реакциям разложения и уплотнения. Значительную роль играет также пристеночный эффект, определяемый соотношением внутренней поверхности реакционного змеевика и его объема. Влияние этого фактора, естественно, тем больше, чем меньше масштаб установки; оно зависит от материала стенки и может быть устранено использованием, например, кварцевого стекла. Указанные условности кинетических данных, полученных в лаборатории, не умаляют значения подобных исследований.

Кинетика первичных реакций термического крекинга при относительно небольшой его глубине приближенно подчиняется уравнению мономолекулярного превращения

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x) \quad (12)$$

которое после интегрирования дает:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x} \quad (13)$$

где k — константа скорости реакции, с^{-1} ; a — количество исходного сырья, моль/с; x — глубина превращения сырья, моль/с; τ — время, с.

По этому уравнению можно обрабатывать результаты термического крекинга нефтяного сырья, полученные в реакторах периодического и непрерывного действия, если глубина превращения сырья

относительно невелика. Константы скорости крекинга для некоторых нефтяных фракций, вычисленные по уравнению мономолекулярной реакции, приведены в работах М. Д. Тиличеева, С. Н. Обрядчикова, В. Л. Нельсона и др.

А. И. Динцес и А. В. Фрост показали, что при углублении процесса константа скорости реакции уменьшается. Это явление они объяснили тормозящим влиянием продуктов разложения на основную реакцию (такое самоторможение происходит вследствие обрыва реакционной цепи образующимися продуктами). Эти исследователи предложили для крекинга другое уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k(a-x)}{a-\beta(a-x)} \quad (14)$$

имеющее после интегрирования такой вид:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(a \ln \frac{a}{a-x} - \beta x \right) \quad (15)$$

Здесь β — постоянная, характеризующая степень торможения, а остальные обозначения прежние.

Подобное уравнение позднее было выведено теоретически А. Д. Степуховичем на основании радикально-цепного механизма крекинга.

Для реакций в потоке (на установке непрерывного действия) при увеличении глубины разложения сырья объем образующихся продуктов все более превышает объем паров сырья, что следует учитывать при определении длительности реакции. Г. М. Панченков предложил кинетическое уравнение, которое описывает термический крекинг как реакцию первого порядка, протекающую в потоке (в соответствии с режимом промышленных установок):

$$n_0 x = \frac{\beta - 1}{\beta} n_0 \ln(1 - x) + k' \quad (16)$$

где n_0 — число молей исходного вещества, поступающего в зону реакции за единицу времени; k' — относительная константа скорости, равная:

$$k' = k \frac{PV}{\beta RT} \quad \beta = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots - 1$$

ν_i — стехиометрические коэффициенты.

Величину k' удобно определять графически, откладывая по оси абсцисс величину $-n_0 \ln(1-x)$, а по оси ординат $n_0 x$ (рис. 13). Тогда построенная прямая отсекает на оси ординат величину k' . Прямые, построенные для разных температур, должны быть параллельны друг другу. Экспериментальная проверка уравнения (16) показала, что полученные прямые параллельны практически до температур 570—580°C, являющихся максимально возможными

при промышленных процессах термического крекинга и коксования.

Уравнение (16) применимо для такого сырья, которое в условиях крекинга находится в газовой фазе, и, следовательно, для промышленных крекинг-установок, предназначенных для легкого сырья (реакторы пиролиза, глубокого крекинга газойлей, термического риформинга бензино-лигроиновых фракций).

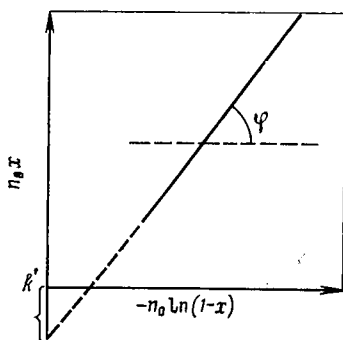


Рис. 13. График зависимости n_0x от $-n_0 \ln(1-x)$ для реакции первого порядка, протекающей в потоке.

Наиболее точное представление о кинетике такого сложного процесса, как термический крекинг, дает его поэтапное изучение, так как если на первых стадиях преобладают (и являются определяющими) реакции разложения, то в последующем начинает протекать взаимодействие продуктов крекинга, в частности уплотнение, подчиняющееся уравнениям реакций выше первого порядка. В табл. 3 приведены константы скорости, вычисленные для крекинга нефтяных фракций.

Константы скорости, вычисленные для каких-либо двух температур, позволяют рассчитать энергию активации крекинга, пользуясь уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (17)$$

Таблица 3. Константы скорости крекинга и энергия активации (при атмосферном давлении)

Данные Г. М. Панченкова и В. Я. Баранова

Нефтяная фракция	10 ³ k, с ⁻¹						E, кДж/моль
	при 470 °С	при 490 °С	при 510 °С	при 530 °С	при 540 °С	при 550 °С	
300—360 °С ($\rho_4^{20} = 0,840$)*	—	—	1,73	4,64	—	10,28	234,3
300—480 °С ($\rho_4^{20} = 0,885$)**	0,49	1,90	3,20	—	10,40	—	224,3
320—450 °С ($\rho_4^{20} = 0,896$ ***)	—	—	1,10	—	4,36	—	241,8

* Грозненская парафинистая нефть.

** Взяты константы скорости первой стадии реакции.

*** Ромашкинская нефть.

После интегрирования от T_1 до T_2 получаем:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (18)$$

где k_1 и k_2 — константы скорости при T_1 и T_2 (в градусах абсолютной шкалы); R — газовая постоянная, Дж/моль; E — энергия активации, Дж/моль.

Энергия активации определяется как избыточная (над средним уровнем) энергия, которой обладают молекулы, вступающие в реакцию. Чем выше энергия активации, тем больше энергетический барьер, который надо преодолеть для превращения обычных молекул в активные. По энергии активации можно также судить о том, насколько данная реакция или промышленный процесс чувствительны к температуре. Из уравнения (18) видно, что чем выше энергия активации, тем больше различаются константы скорости крекинга для данного температурного интервала. В среднем энергия активации при термическом крекинге составляет 210—250 кДж/моль (50—60 ккал/моль) для реакций разложения и ≈ 125 кДж/моль для реакций уплотнения.

Из уравнения Аррениуса следует, что в области более высоких температур, когда величина $1/T_2 - 1/T_1$ уменьшается (при постоянном $\Delta T = T_1 - T_2$), отношение констант скорости также падает, т. е. изменение температуры меньше влияет на скорость реакции.

По закону Вант-Гоффа, скорость химической реакции увеличивается в 2—4 раза при повышении температуры на каждые 10°C . Этот закон применим для крекинга только в ограниченных температурных пределах. Число градусов, на которое необходимо повысить температуру, чтобы удвоить скорость реакции, называют температурным градиентом скорости. Обозначим его через α . Если продолжительность крекинга при температуре t_0 равна τ_0 , то для той же глубины разложения продолжительность крекинга при t_1 равна $\tau_1 = \tau_0/2$; при повышении температуры до t_2 продолжительность крекинга станет равной $\tau_2 = \tau_1/2$, или $\tau_2 = \tau_0/(2 \cdot 2)$, и т. д.; при некоторой температуре t_n имеем

$$\tau_n = \frac{\tau_0}{2^{(t_n - t_0)\alpha}} \quad (19)$$

где α — средний температурный градиент в интервале от t_0 до t_n . Это простое выражение позволяет приблизительно подсчитать необходимую продолжительность крекинга при данной температуре, если известны его продолжительность при любой другой температуре и температурный градиент скорости крекинга.

Пример. Необходимое время пребывания сырья в трубах реакционного змеевика крекинг-печи 3 мин; средняя температура потока 470°C . На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы получить ту же глубину разложе-

Таблица 4. Температурный коэффициент скорости* термического крекинга и температурный градиент, необходимый для удвоения скорости реакции

Сырье	Энергия активации, кДж/моль	Температурный коэффициент скорости				Температурный градиент скорости, °C			
		при 400 °C	при 450 °C	при 500 °C	при 550 °C	при 400 °C	при 450 °C	при 500 °C	при 550 °C
Газойль	230	1,83	1,68	1,58	1,50	11,5	13,3	15,2	17,2
Лигроин	270	2,04	1,86	1,72	1,62	9,7	11,2	12,8	14,6
То же	290	2,16	1,94	1,79	1,67	9,0	10,4	11,9	13,5

* Температурным коэффициентом скорости реакции называют относительное увеличение скорости при повышении температуры на 10 °C.

ния за 2 мин, если известно, что температурный градиент скорости крекинга равен $\alpha = 13$ °C?

Расчет ведем по формуле:

$$\frac{\tau_0}{\tau_n} = 2^{(t_n - t_0)/\alpha} = \frac{3}{2} = 2^{(t_n - 470)/13}$$

Логарифмируя, получаем

$$\lg 1,5 = \frac{t_n - 470}{13} \lg 2$$

откуда $t \approx 478$ °C, т. е. температуру следует повысить на 8 °C.

Температурные градиенты скорости различны для разных пределов температур и, как видно из уравнения Аррениуса, увеличиваются с повышением температуры. В табл. 4 приведены усредненные температурные градиенты скорости крекинга, полученные С. Н. Обрядчиковым применительно к статическим условиям.

В уравнении (19) температурный градиент α взят при температуре, средней между T_1 и T_2 . Можно считать, что в некоторых ограниченных пределах температура и продолжительность крекинга взаимозаменяемы. Известно, например, что при «эквивалентных» по температуре и продолжительности условиях крекинга можно получать на промышленных установках практически один и тот же выход бензина с одинаковым октановым числом. Однако влияние абсолютного значения температуры на процесс крекинга несомненно.

Выше отмечалось, что умеренные температуры крекинга способствуют реакциям уплотнения; при этом энергия активации реакций уплотнения значительно меньше, чем для реакций разложения (газ, бензин) и снизить выход продуктов разложения (остаток, кокс), следует иметь в реакционной зоне по возможности высокую температуру при соответственной небольшой продолжительности

Таблица 5. Влияние температуры на выход продуктов разложения и уплотнения при крекинге *n*-цетана

Данные М. Д. Тиличеева и К. И. Зиминой

Температура, °C	Глубина превращения <i>n</i> -цетана, % (масс.)	Выход на прореагировавший <i>n</i> -цетан, % (масс.)		Соотношение продук- тов разложения и уплотнения
		продукты разложения	продукты уплотнения	
375	52,2	55,8	44,2	1,26
400	53,5	62,2	37,8	1,65
425	50,8	72,4	27,6	2,62

процесса. В табл. 5 показан относительный выход продуктов разложения и уплотнения при крекинге *n*-цетана. Видно, что с увеличением температуры при практически одинаковой глубине превращения сырья преобладают реакции разложения.

Из вышесказанного можно сделать следующие практические выводы. Если целевыми продуктами термического процесса являются продукты разложения, целесообразно проводить его при высоких температурах и малом времени контакта. Наиболее яркий пример таких процессов — пиролиз с получением максимального выхода газа, богатого непредельными углеводородами. На современных трубчатых пиролизных установках температура в реакционном змеевике достигает 840—900°C при времени контакта 0,1—0,3 с.

Эксплуатация старых промышленных установок термического крекинга, целевым продуктом которых являлся бензин, показала, что продукт уплотнения (кокс) отлагается главным образом в зоне умеренных, а не максимальных температур; этому способствует и повышенная доля жидкой фазы в сырье. Процессу коксования, целевым продуктом которого является кокс, также благоприятствуют умеренные температуры (450—470°C), способствующие реакциям уплотнения. В табл. 6 представлены данные по кинетике коксования тяжелого ароматизированного сырья, полученные на проточной установке. Обращает на себя внимание относительно малое влияние повышения температуры в реакторе на выход кокса и отсюда — невысокая энергия активации реакций уплотнения.

Если сравнивать углеводороды с одинаковым числом атомов углерода в молекуле или узкие фракции с одинаковыми пределами выкипания, можно установить, что наименьшей термической стабильностью отличаются парафиновые углеводороды, а наибольшей — голаядерные ароматические. Нафтены занимают промежуточное положение. Например, константы скорости разложения *n*-гексана, циклогексана и бензола (углеводороды C₆), вычислен-

Т а б л и ц а 6. Кинетические показатели замедленного коксования крекинг-остатка тяжелого дистиллята смеси восточнотурецких нефтей при различных средней температуре и объемной скорости подачи сырья

Данные Г. Д. Голубковой и автора этой книги (плотность сырья $\rho_4^{20} = 1,0438$, коксуюемость 11,6%, содержание асфальтенов 7,7%)

Показатели	При 450 °С			При 470 °С			При 500 °С		
	0,07 ч ⁻¹	0,10 ч ⁻¹	0,15 ч ⁻¹	0,07 ч ⁻¹	0,10 ч ⁻¹	0,15 ч ⁻¹	0,07 ч ⁻¹	0,10 ч ⁻¹	0,15 ч ⁻¹
Глубина превращения сырья (сумма кокса, бензина и газа), % (масс.)	35,6	34,0	31,0	38,5	36,0	31,5	42,3	40,0	36,2
Кажущаяся константа скорости k , ч ⁻¹	0,0080	0,0080	0,0080	0,0142	0,0142	0,0142	0,0240	0,0240	0,0240
Температурный коэффициент скорости реакции	1,26	1,26	1,26	1,24	1,24	1,24	1,22	1,22	1,22
Температурный градиент скорости реакции, °С	30,4	30,4	30,4	31,8	31,8	31,8	34,3	34,3	34,3

ные по уравнению мономолекулярной реакции при 500 °С, относятся друг к другу как 6,8:0,25:0,17, а для *n*-декана, декалина и нафталина (углеводороды C_{10}) — как 49:3,7:0,008.

В то же время в алкилароматических углеводородах алкильная группа (связь $C_{аром}-C_{алк}$) отщепляется значительно легче, чем происходит разрыв ароматического кольца. Например, для деалкилирования α -метилнафталина константа скорости в 960 раз больше, чем для разрыва нафталинового кольца при той же температуре. С увеличением длины боковой цепи (т. е. когда при крекинге происходит разрыв связи $C_{алк}-C_{алк}$) константы скорости разложения резко возрастают. Если длина цепи алкилароматического углеводорода значительна, то по термической стабильности он приближается к парафиновому углеводороду с тем же числом атомов углеорода. Так, константа скорости крекинга гексадецилбензола ($C_6H_5-C_{16}H_{33}$) лежит между константами скорости *n*-цетана ($n-C_{16}H_{34}$) и доказана ($n-C_{22}H_{46}$).

Аналогичное явление наблюдается и для нафтенных с длинными боковыми цепями: они по термической стабильности приближаются к соответствующим парафинам.

Поскольку для всех парафиновых, алкилнафтенных и алкилароматических углеводородов термическая стабильность с удлинением

нием цепи падает, этот же показатель для более тяжелого по фракционному составу сырья ниже, чем легкого. В то же время ароматические углеводороды (независимо от числа колец) способны в первую очередь к реакциям конденсации, и даже такой высокомолекулярный углеводород, как коронен (мол. масса 300), образующий структуру из семи колец, перегоняется без разложения при температурах, превышающих 500°C . Однако в нефтяном сырье первичного происхождения содержание голоядерных ароматических углеводородов очень невелико, и реакции поликонденсации обычно принадлежат уже к вторичным, которым предшествует деалкилирование алкилароматических углеводородов.

Значительный теоретический и практический интерес представляет кинетика разложения сернистых соединений. Данные по этому вопросу весьма ограничены. Ввиду того что конечным продуктом разложения сернистых соединений нефти является сероводород, его выход при крекинге сернистого сырья может до некоторой степени служить показателем термической стабильности сернистых соединений.

Исследование термической стабильности сернистых соединений, содержащихся в компонентах тяжелых нефтяных остатков — гудронах типичных сернистых нефтей, показало, что наименьшая термическая стабильность свойственна сернистым соединениям, присутствующим в асфальтенах*. Разложение этих соединений начинается уже при $405\text{—}410^{\circ}\text{C}$, и до $425\text{—}435^{\circ}\text{C}$ скорость их разложения превышает скорость разложения сернистых соединений из других компонентов гудрона (ароматические углеводороды, смолы). Кинетика разложения сернистых соединений, содержащихся в компонентах гудрона ромашкинской нефти, графически дана на рис. 14. Характерно, что при ужесточении крекинга, когда остальные сернистые компоненты начинают интенсивно разлагаться, степень разложения сернистых соединений, находящихся в асфальтенах, стабилизируется и лишь незначительно превышает 40%. Авторы

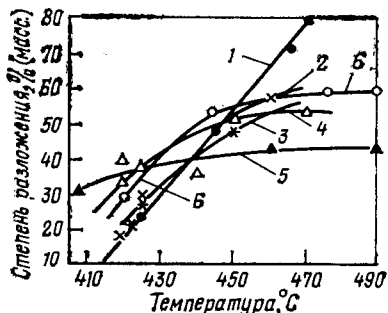


Рис. 14. Температурная зависимость степени разложения сернистых соединений, содержащихся в хроматографических фракциях, выделенных из гудрона ромашкинской нефти:

1 — моноциклические ароматические углеводороды; 2 — бициклические ароматические; 3 — полициклические; 4 — смолы; 5 — асфальтены; 6 — исходный гудрон.

* Данные Ю. С. Сабадаш, Р. Г. Провкиной и Т. В. Кочетковой.

исследования объясняют это не высокой термической стабильностью этих соединений, а недостатком водорода, необходимого для образования H_2S .

Основные факторы промышленных процессов термического превращения нефтяного сырья

Основными факторами термического крекинга нефтяного сырья являются термическая стабильность сырья, температура и длительность процесса. Что касается давления, то оно влияет на результаты крекинга только при определенных условиях.

При рассмотрении этих факторов применительно к промышленным процессам следует учитывать фракционный и групповой химический состав нефтяного сырья. При родственном химическом составе с утяжелением фракционного состава сырья снижается его термическая стабильность.

Например, по данным М. Д. Тиличеева, при крекинге трех фракций грозненской парафинистой нефти, содержащей $\approx 60\%$ парафиновых углеводородов, глубина превращения при одинаковом режиме крекинга составила 24% для бензина, 35% для керосина и 47% для солярового дистиллята.

Обогащение сырья ароматическими углеводородами значительно повышает его термическую стабильность: при пиролизе бензина, содержащего $15,4\%$ ароматических углеводородов, газообразование было на 25% больше, чем при пиролизе того же бензина, но с добавкой 35% толуола. Высокоароматизированное сырье чрезвычайно стабильно к действию температуры: смолу пиролиза, содержащую $\approx 40\%$ (масс.) би- и полициклических ароматических углеводородов, можно нагревать в трубчатой печи до $500\text{--}510^\circ\text{C}$ без заметного разложения. Большую роль в кинетике коксоотложения играет относительное содержание ароматических и *n*-парафиновых углеводородов в сырье: *n*-парафины способствуют осаждению асфальтенов из потока тяжелого сырья, нагреваемого в трубах печи, что вызывает отложение кокса на внутренних стенках труб, а ароматические углеводороды поддерживают асфальтены в состоянии раствора.

Сырье парафинового основания, как наименее стабильное, будет наилучшим для процессов, целевыми продуктами которых являются продукты разложения (газ пиролиза, бензиновые и газойлевые фракции установок термического крекинга под давлением). Напротив, ароматизированное сырье предпочтительно для процессов, где целевым является продукт поликонденсации — нефтяной кокс. Нафтенное сырье имеет промежуточное значение и в зависимости от глубины крекинга может дать легкие продукты разложения типа деалкилированных нафтен, которые, попадая в крекинг-бензин, сообщают ему более высокое октановое число, чем у

бензина, полученного при крекинге парафинистого сырья. При более глубоком превращении, например при пиролизе, нафтенное сырье дает меньше газа, но в смоле содержится больше ароматических углеводородов, чем при пиролизе парафинистого сырья. При этом реакциям разложения, как было сказано выше, способствуют высокие температуры в сочетании с малой продолжительностью процесса, а реакциям уплотнения — длительное время реакции при более умеренных температурах.

При рассмотрении основных факторов термического крекинга следует учитывать, что сырье и продукты термодеструкции могут находиться в реакционной зоне в газовой или жидкой (чаще в смешанной, жидко-паровой) фазе. Для легкого дистиллятного сырья температура процесса всегда выше температуры полного испарения сырья. Если применяют высокое давление, температура полного испарения сырья повышается. Однако и в этом случае сырье обычно находится в газовой фазе, так как температура в зоне реакции выше критической температуры сырья. Иное положение создается при крекинге тяжелого остаточного сырья. В этом случае, как правило, сырье и продукты находятся в смешанном состоянии (жидкость и пары): чем выше температура и чем ниже давление, тем больше доля газовой фазы. Фазовое состояние продуктов крекинга зависит и от глубины превращения сырья, так как при значительном выходе продуктов разложения высокое парциальное давление их паров обеспечит переход в газовую фазу и более высококипящих продуктов уплотнения.

Наличие факторов, способствующих переходу всей реакционной массы в газовую фазу, уменьшает опасность коксоотложений. Непосредственное образование углерода из газовой фазы и отложение его на внутренних стенках реакционного змеевика в виде так называемого пироуглерода возможно только при очень высоких температурах (850 °C и выше).

При этом на реакции разложения углеводородов как на элементы, так и на радикалы решающее влияние оказывает относительная поверхность стенки, т. е. отношение этой поверхности к реакционному объему. При низких давлениях значительную роль играет обрыв цепей на стенках реактора в ходе радикально-цепного процесса крекинга. Повышение давления, естественно, влияет только на реакции, протекающие в газовой фазе. До определенного предела давление способствует контакту молекул и тем активизирует их взаимодействие. При дальнейшем повышении давления подвижность молекул затрудняется, и газовая фаза по свойствам все более приближается к жидкости, где радикалы окружены «клеткой» из соседних молекул («клеточный» эффект), что затрудняет развитие цепи.

Таким образом, для газофазного процесса большое значение имеет абсолютная величина давления. М. Г. Гоникберг и В. В. Вое-

водский показали, что при невысоких давлениях (несколько десятых МПа) его повышение увеличивает константу скорости крекинга, а при очень высоких давлениях (десятки МПа) наблюдается обратное явление. По данным А. И. Динцеса, в процессе термического крекинга *n*-бутана при 575 °С и глубине разложения 9—13 % повышение избыточного давления с 0,39 до 1,08 МПа увеличивает константу скорости с 0,007 до 0,022 с⁻¹, т. е. примерно втрое. Г. М. Панченков и В. Я. Баранов, подвергая фракцию 300—480 °С грозненской парафинистой нефти крекингу при 510 °С и избыточном давлении 1 и 5 МПа, установили, что максимальная константа скорости соответствует давлению 1 МПа; при дальнейшем повышении давления скорость разложения снижается.

Повышение давления влияет не только на скорость реакций, но и на их направление, т. е. на состав продуктов крекинга. С увеличением давления возрастает скорость вторичных превращений продуктов разложения (полимеризация, алкилирование, перераспределение водорода). Таким образом, с повышением давления уменьшается выход газообразных продуктов распада и увеличивается количество продуктов уплотнения. Это подтверждается составом продуктов *парофазного крекинга* (крекинг при низком давлении) и термического крекинга под давлением.

Ниже приведен типичный материальный баланс крекинга однотипного дистиллятного сырья (керосин с относительной плотностью 0,820) при низком и высоком давлении; в данном случае газообразованию способствует не только низкое давление, но и высокая температура:

Данные С. Н. Обрядчикова

Показатели	Парофазный крекинг	Крекинг под давлением
Температура, °С	550—560	500—510
Избыточное давление, МПа	0,2—0,5	4—5
Материальный баланс, % (масс.)		
газ	32,0—32,3	15,0
бензиновый дистиллят	58,5—62,2	75,0
крекинг-остаток	10,4—13,1	10,0

Влияние высокого давления на реакции гидрирования подтверждается тем, что в продуктах парофазного крекинга содержится много непредельных углеводородов: в газе, получаемом при этом процессе, содержится 40—50 % непредельных углеводородов, в то время как в газе термического крекинга под давлением их всего 15—20 %. Соответственно, в бензине парофазного крекинга содержится 40—45 % непредельных, а в бензине, получаемом крекингом под давлением, только 20—30 %. С повышением давления сокращается объем газовой фазы, причем плотность ее возрастает примерно пропорционально давлению. Если легкоиспаряющееся

сырье подвергать крекингу при низком давлении, удельный объем паров и скорость их движения будут очень велики, и для их выдерживания в реакционной зоне в течение времени, необходимого для химического превращения, потребуется значительный объем реакционного пространства. Стремление к сокращению реакционного объема привело к широкому распространению крекинг-установок при повышенном давлении.

Установки крекинга, на которых перерабатывали облегченное сырье при низком давлении (установки парофазного крекинга), имели низкую производительность и, следовательно, были нерентабельными, поэтому их широкое внедрение в нефтеперерабатывающую промышленность затормозилось. Однако для такой разновидности термического крекинга, как пиролиз, где низкое давление оправдано большим выходом газообразных целевых продуктов (этилен, пропилен), а также для так называемых термоконтактных процессов низкое давление может являться положительным фактором, так как оно способствует реакциям распада и быстрому удалению из реакционной зоны продуктов первичного разложения исходного сырья.

Процессам термического крекинга, протекающим в жидкой фазе, соответствует тяжелое сырье — нефтяные остатки, тяжелые дистилляты. Если предусмотрено неглубокое разложение сырья (например, для снижения вязкости остатка в процессе висбрекинга), конечный продукт содержит небольшое количество легких фракций (газ, бензин), которые находятся в газовой фазе. Основная масса продукта, как и исходное сырье, остается в жидкости. При наличии глубокого превращения, как это происходит в процессе коксования, крекинг протекает в камере или на поверхности теплоносителя с образованием твердого остатка и паров продуктов разложения. В процессе висбрекинга роль давления невелика — повышенное давление лишь немного увеличивает пропускную способность установки. При коксовании роль давления больше (особенно при переработке дистиллятного сырья), поскольку реакции уплотнения будут протекать не только в жидкой фазе, но и за счет конденсации паров высокоароматизированных продуктов разложения.

Общие свойства продуктов термического крекинга

В результате любого термического процесса переработки нефтяного сырья образуются газообразные и жидкие продукты; глубокие формы крекинга сопровождаются появлением твердых продуктов уплотнения (кокс).

По появлению газообразных продуктов можно судить о начале процесса, а по выходу газа при крекинге данного сырья при разных режимах можно приближенно оценить общую глубину превращения сырья (в определенных границах параметров).

Состав углеводородных газов крекинга в основном зависит от режима процесса — температуры, времени, давления. Что же касается качества сырья, оно может оказать значительное влияние только в некоторых специфических случаях. Например, пиролиз этана дает газ, весьма богатый этиленом, т. е. в основном протекает дегидрирование этана; присутствующие более тяжелые газообразные углеводороды являются уже продуктом вторичных реакций, поэтому выход пропилена и бутиленов при пиролизе этана незначителен.

Второй пример влияния состава сырья — крекинг голаядерных ароматических углеводородов; получаемый газ обогащен водородом, выделяющимся при конденсации бензола в дифенил, нафталина в динафтил и т. д.

При крекинге под давлением и при коксовании жидкого сырья (газойли, мазуты, гудроны) состав газов довольно сходен и характеризуется значительным содержанием «сухой» части (метан, этан) и умеренным (25—30%) содержанием непредельных. Такой состав обусловлен радикально-цепным механизмом процесса и неустойчивостью радикалов $\cdot C_3H_7$ и выше.

С повышением давления в реакционном объеме снижаются выход газа и содержание в нем непредельных углеводородов за счет протекания полимеризации и гидрирования. Сочетание высокой температуры и малой продолжительности процесса направлено на максимальный выход непредельных компонентов газа (этилен, пропилен и др.).

Жидким продуктам крекинга свойственно присутствие непредельных и ароматических углеводородов. При средней глубине процесса крекинг-бензины обладают невысоким октановым числом (60—65); с углублением процесса концентрация ароматических углеводородов возрастает, поэтому октановое число повышается: бензин, получаемый термическим риформингом лигроина, имеет октановое число 70—72, а бензин, выделенный из смолы пиролиза, имеет октановое число 80 и выше. Иодные числа типичных бензинов, образующихся при термическом крекинге под давлением и коксовании, довольно высоки (80—100 г I_2 на 100 г).

С утяжелением фракционного состава продуктов крекинга их непредельность снижается; крекинг-газойли, выкипающие в пределах 200—350 °C и часто используемые (после очистки) как компоненты дизельного топлива, имеют иодное число 40—50 г I_2 на 100 г. Более тяжелые фракции обычно возвращают на рециркуляцию или выводят в виде тяжелого газойля (коксование) или крекинг-остатка (крекинг под давлением). 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. Тяжелая часть смолы пиролиза представляет собой

концентрат полициклических ароматических углеводородов; в ней содержатся также смолы, асфальтены и карбонды.

Твердые продукты уплотнения (кокс) получают в балансовых количествах только при одном из рассматриваемых процессов — коксовании. Кокс представляет собой продукт глубокого уплотнения полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов и содержит 94—95 % углерода. Помимо углерода и водорода в зависимости от качества сырья коксования в состав кокса могут входить сера, азот, кислород, металлы.

Более подробно свойства продуктов, получаемых при термических процессах переработки нефтяного сырья, описаны в соответствующих разделах гл. IV.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Наиболее распространенной формой промышленного процесса термического крекинга до 40—50-х годов был крекинг при высоком давлении. В 1935 г. был разработан проект отечественной двухпечной крекинг-установки системы «Нефтепроект». В одной печи подвергали легкому крекингу тяжелую часть мазута, а во второй осуществляли глубокий крекинг керосино-газойлевых фракций, содержащихся в исходном мазуте и образовавшихся после легкого крекинга. Таким образом был соблюден необходимый при крекинге принцип селективности (избирательности): тяжелую часть сырья (выкипающую выше 350 °С) подвергали крекингу при мягком температурном режиме (470—480 °С), а керосино-газойлевые фракции (200—350 °С) — при более жестком (500—510 °С).

В 40—50-х годах на зарубежных и отечественных заводах существовали установки термического крекинга следующих типов:

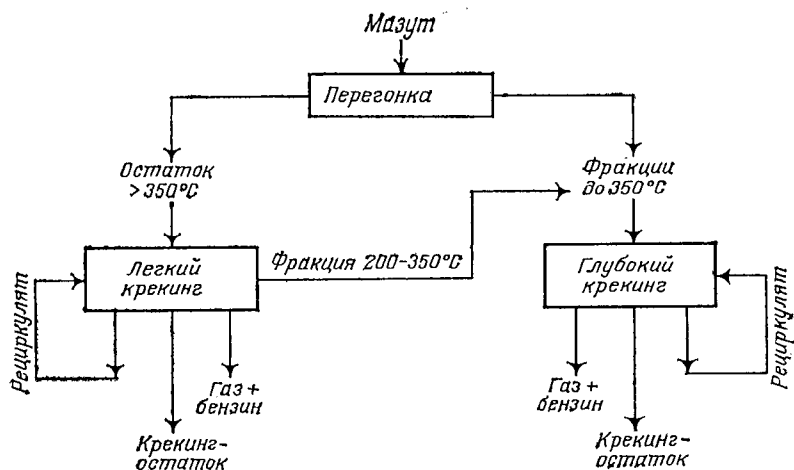
- однопечные — для крекинга газойлевых и соляровых фракций;
- то же — для глубокого крекинга (термический риформинг) лигроиновых фракций;
- двухпечные — в основном для крекинга мазутов;
- многопечные (с тремя и четырьмя печами) — для крекинга полумазутов и мазутов.

На однопечных установках крекинга соляровых фракций подвергали сырье крекингу с рециркуляцией; при этом за однократный пропуск получали 15—25 % бензина, а общий выход бензина составлял 50—60 %. Температура на выходе из реакционного змеевика равна ≈ 500 °С, давление на входе в печь 4—5 МПа. С увеличением спроса на дизельное топливо газойлево-соляровые фракции стали дефицитными, и установки для крекинга соляровых фракций перестали строить.

Исходным сырьем термического риформинга (стр. 15) были низкооктановые лигроиновые (реже керосиновые) фракции. Таким образом, фракционный состав сырья и получаемого крекинг-бензина частично совпадал, что указывало на необходимость глубокого преобразования молекул исходного сырья для получения из них ароматизированных бензинов с удовлетворительным октановым числом. Действительно, октановые числа риформинг-бензинов (в среднем 70—72) наиболее высоки по сравнению с октановыми числами бензинов других видов термического крекинга под давлением (60—65 для бензинов, получаемых крекингом мазута). Температурный режим термического риформинга жесткий и зависит от фракционного состава сырья: для бензино-лигроиновых фракций температура риформинга достигает 550—560 °С при 5—6 МПа.

Октановое число получаемого бензина возрастает с увеличением глубины превращения. В настоящее время доля термического риформинга в нефтеперерабатывающей промышленности невелика, так как широкое промышленное развитие получил более эффективный каталитический риформинг.

Наибольшее распространение среди процессов термического крекинга под давлением получил крекинг мазутов по двухпечной схеме. Поточная схема крекинга такова:



Из схемы видно, что в печи глубокого крекинга в качестве свежего сырья используют керосино-газойлевые фракции прямогонного происхождения и фракцию 200—350°C, полученную легким крекингом остатка. При утяжелении исходного сырья единственным источником питания этой печи является газойлевая фракция легкого крекинга, выход которой незначителен, и, в конечном счете, тяжелое остаточное сырье оказывается целесообразным перерабатывать на однопечной установке.

Характерно, например, что если на первых установках системы «Нефтепроект» соотношение загрузки в печах тяжелого и легкого сырья было равно 1,5 : 1, то строившиеся с 50-х годов установки системы «Гипронефтезаводы» имели печи с соответствующим отношением 4 : 1, причем при их эксплуатации на гудроне оказалось, что в этом случае печь легкого сырья была недогруженной.

Стремление повысить селективность крекинга привело к созданию многопечных установок: с тремя, четырьмя и даже пятью печами. В результате крекинга по многопечной схеме глубина отбора бензина практически не увеличивалась. Кроме того, несмотря на некоторые экономические преимущества (пониженные эксплуата-

ционные затраты) многопечные установки были чрезвычайно сложны в эксплуатации, поэтому широкого развития они не получили.

Типовая технологическая схема установок двухпечного крекинга с выносной реакционной камерой. Выше сказано, что наиболее типичным сырьем современных крекинг-установок являются полугудроны и гудроны. При этом крекинг-бензин становится побочным продуктом, а выход целевого крекинг-остатка составляет 80—90% на сырье. В этом случае в технологической схеме может быть предусмотрена только одна печь. Однако типовые установки системы «Гипронефтезаводы», спроектированные к началу 50-х годов, были рассчитаны и на переработку остатков, более легких по фракционному составу; исходя из этого была принята схема двухпечного типа (рис. 15).

Сырье (мазут) подают насосом *H-1* через теплообменники *T-1*; часть сырья ($\approx 1/3$) после теплообменников поступает в нижнюю часть колонны *K-3*, а остальное — в испаритель *K-4* низкого давления. Разделение сырья на два потока позволяет полнее использовать избыточное тепло паров в аппаратах *K-3* и *K-4*. Поток сырья, обогащенный тяжелыми газойлевыми фракциями в испарителе *K-4*, также направляют в колонну *K-3*, с низа которой горячим насосом *H-2* качают смесь сырья и тяжелого рециркулята в печь *П-1*. Газойлевые фракции со сборной тарелки колонны *K-3* вторым горячим насосом *H-3* подают на глубокий крекинг в печь *П-2*.

Продукты легкого и глубокого крекинга из обеих печей поступают для углубления крекинга в верхнюю часть выносной реакционной камеры *K-1*. Крекинг-остаток отделяется в испарителе *K-2* высокого давления. Давление в аппарате *K-1* (≈ 2 МПа) снижают до давления в испарителе *K-2* (1 МПа) посредством редукционного вентиля. Крекинг-остаток из испарителя *K-2* самотеком перетекает в испаритель *K-4* низкого давления, где из крекинг-остатка выделяются пары газойлевых фракций, вступающих в контакт с потоком исходного сырья. Некоторое количество несконденсировавшихся фракций уходит с верха испарителя *K-4*, проходит конденсатор-холодильник *T-2* и из газосепаратора *E-2* низкого давления идет в мерник, а также используется в виде циркулирующего потока, орошающего колонну *K-4*. Поток паров из испарителя *K-2* идет на разделение в колонну *K-3*.

Наиболее тяжелые фракции конденсируются и служат рециркулятом для печи *П-1* тяжелого сырья. Конденсат легких газойлевых фракций отбирают со сборной тарелки колонны *K-3*. С верха этой колонны уходят пары бензинового дистиллята и газ; они конденсируются в конденсаторе-холодильнике *T-3*, доохлаждаются в холодильниках *T-5* и разделяются в газосепараторе *E-1* высокого давления. Газ направляют на абсорбционно-газофракционирую-

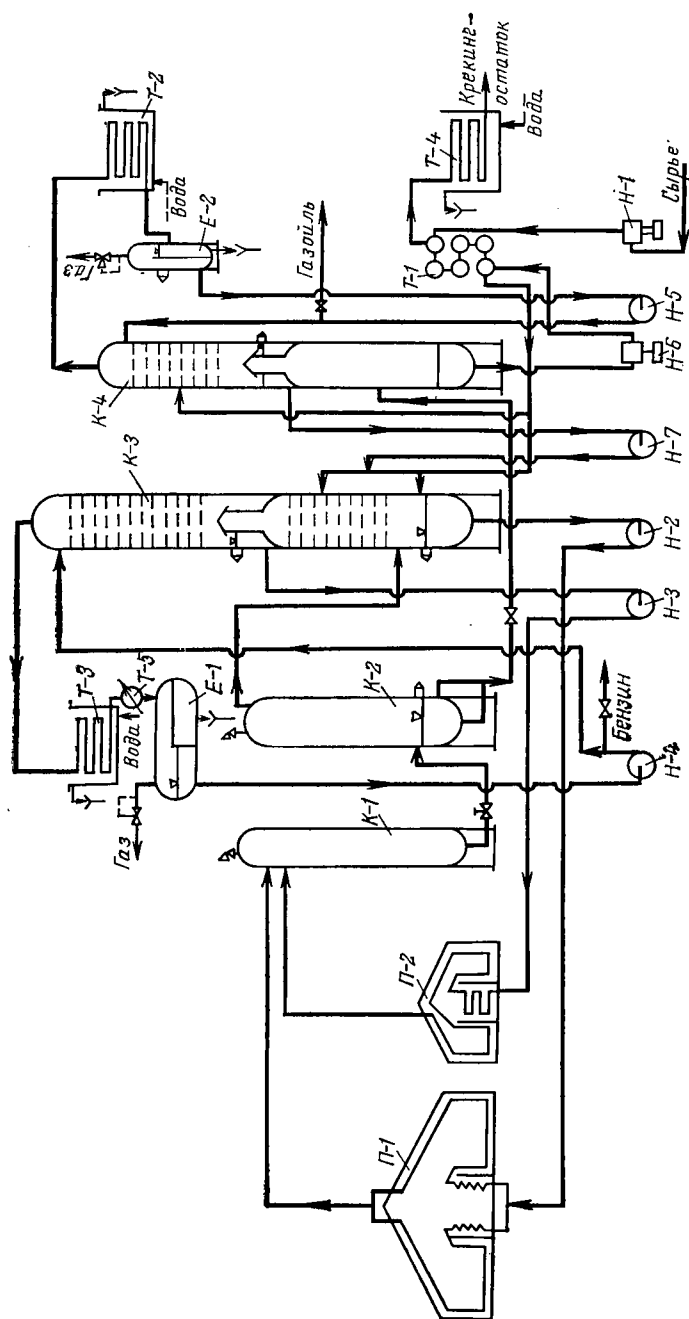


Рис. 15. Двухпечная схема крекинг-установки с выносной реакционной камерой:

П-1 — печь тяжелого сырья (печь легкого крекинга); П-2 — печь легкого сырья (печь глубокого крекинга); К-1 — выносная реакционная камера; К-2 — испаритель высокого давления; К-3 — ректификационная колонна; К-4 — испаритель низкого давления; Т-1 — теплообменник; Т-2, Т-3 — конденсаторы-холодильники; Т-4, Т-5 — холодильники; Е-1 — газосепаратор высокого давления; Е-2 — газосепаратор низкого давления; Е-3 — конденсатор-холодильник; Е-4 — щелочной отстойник; М-1 — смеситель; Н-1 — Н-7 — насосы.

шую установку (АГФУ), а бензин подают на стабилизацию. Отгон стабилизации также направляют на газофракционирование.

Ниже приводятся основные технологические показатели установки двухпечного крекинга:

Аппарат	Температура, °С	Давление, МПа
П-1 (выход)	470—490	2,2—2,7
П-2 (выход)	530—545	2,2—2,8
К-1		
верх	500	} 0,85—1,2
низ	450—470	
К-2	430—440	0,85—1,2
К-3		
низ	390—410	} 0,8—1,2
аккумулятор легкого сырья	280—320	
верх	210—220	
К-4 (низ)	400—415	0,15—0,3

Печи крекинга тяжелого сырья несколько различаются: печь П-1, рассчитанная на большую пропускную способность, двухпоточная, а печь П-2 однопоточная. В обеих печах реакционные змеевики размещены в конечной (по ходу сырья) части радиантных труб. Реакционная камера К-1 работает с низким уровнем жидкости (стр. 29), что обеспечивает преимущественное заполнение ее парами продуктов крекинга.

Ниже дан примерный материальный баланс (в % масс.) установок двухпечного крекинга при переработке мазута (остаток >350 °С сернистой нефти типа ромашкинской) и гудрона (остаток >460 °С высокосернистой арланской нефти):

Поток	Мазут	Гудрон
Крекинг-остаток	66,3	86,8
Крекинг-гайзоль (фракция 200—350 °С)	5,3	—
Крекинг-бензин	19,7	6,7
Отгон стабилизации	3,6	3,0
Крекинг-газ	3,5	2,3
Потери	1,6	1,2

Требуемая вязкость крекинг-остатка зависит от марки получаемого котельного топлива и составляет примерно $ВУ_{80}=15^{\circ}$ (для топочного мазута 100); товарное котельное топливо можно получать компаундированием крекинг-остатка с тяжелыми газойлями вторичного происхождения.

В связи с тенденцией к углублению переработки нефти переработка гудронов методом термического крекинга оказалась неэкономичной. Сернистые гудроны после легкого термического крекинга дают котельное топливо с не меньшим содержанием серы, чем в исходном гудроне. Сжигание такого топлива без смешения его с менее сернистым недопустимо, так как сопровождается от-

равлением атмосферы сернистым ангидридом. Однако на некоторых установках (даже позднего типа) висбрекинг еще используют, но осуществляют его по однопечной схеме.

Установки висбрекинга гудрона входят в состав отечественных комбинированных установок ГК-3/1. Горячий гудрон с низа вакуумной колонны поступает в печь висбрекинга и проходит ее двумя потоками. Реакционной камеры нет, продукты крекинга поступают непосредственно в эвапоратор, с низа которого выводят крекинг-остаток, а газовую фазу направляют в колонну. С верха колонны выводят пары бензина и газ, а сбоку через отпарную колонну — дизельную фракцию. После конденсатора жирный газ отделяют в газосепараторе от нестабильного бензина, который идет далее на облагораживание в блок каталитического крекинга (его закачивают в линию подачи вакуум-газойля). Остаток с низа колонны возвращают на рециркуляцию в печь висбрекинга. Выходы продуктов висбрекинга при переработке нефти типа ромашкинской таковы: $\approx 80\%$ (на гудрон) крекинг-остатка (котельное топливо), $\approx 8\%$ дизельной фракции, остальные 12% — газ и бензин. Для прекращения реакций крекинга в линию паров из эвапоратора предусмотрена подача охлаждающей струи (квенчинг). Как ясно из описания схемы, блок висбрекинга содержит всего одну печь, т. е. схема достаточно проста и компактна.

Некоторые установки термического двухпечного крекинга используют для других целей, например для получения сажевого сырья. Сажа находит широкое применение в народном хозяйстве, главным образом как наполнитель резин, а также в лакокрасочной, полиграфической и других отраслях промышленности. В качестве сырья для производства сажи используют высокоароматизированные дистилляты, содержащие би- и полициклические ароматические углеводороды; в качестве исходных дистиллятов применяют, в частности, газойли каталитического крекинга или их смеси с экстрактами от селективной очистки масел.

Для дальнейшего облагораживания этого сырья (разложение алкилароматических углеводородов — отрыв боковых цепей, разложение парафиновых углеводородов) его подвергают термическому крекингу по обычной схеме: сырье разделяется в колонне К-3 на легкую и тяжелую части, которые после смешения соответственно с легким и тяжелым рециркулятом подают в печи П-2 и П-1. Крекинг в обеих печах отличается более жестким режимом, чем при запроектированном процессе крекинга остаточного сырья. Так, на выходе из печи П-1 температура достигает 500°C (вместо $470\text{—}490^{\circ}\text{C}$), а на выходе из печи П-2 — 550°C (вместо $530\text{—}545^{\circ}\text{C}$). Это объясняется высокой термической стабильностью исходного ароматизированного сырья. Для увеличения выхода целевого продукта (термогазойля) в дополнительном испарителе К-4 давление снижено до $0,1$ МПа. Было предложено также, чтобы еще увели-

чить отбор термогазойля, дополнить схему вакуумным испарителем. В этом случае выход целевого продукта превышает 50% на сырье (остальное — газ, бензин и крекинг-остаток).

Термогазойль, получаемый из сернистого сырья, имеет следующие примерные показатели: относительная плотность 0,993; $n_D^{20} = 1,5770$; 3,27% серы, 75,5% ароматических углеводородов (в том числе 70,3% би- и полициклических); коксуемость 0,84%; индекс корреляции ИК=90,2.

Индекс корреляции является важным показателем сажевого сырья. Он выражает зависимость между плотностью и температурой кипения для углеводородов различных рядов. Для расчета индекса корреляции выведена формула

$$\text{ИК} = 473,7\rho_4^{20} - 456,8 + \frac{48\,640}{T} \quad (20)$$

где ρ_4^{20} — относительная плотность сырья, а T — средняя температура кипения нефтепродукта, К. Для облегчения подсчетов по уравнению (20) составлена номограмма*. Согласно техническим нормам на сажевое сырье, индекс корреляции не должен быть менее 90.

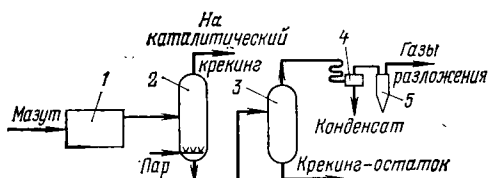


Рис. 16. Схема деструктивной вакуумной перегонки (ДВП):

1 — печь; 2 — колонна (избыточное давление 0,2 МПа); 3 — вакуумная колонна; 4 — емкость; 5 — эжектор.

Установки термического крекинга используют также для увеличения сырьевых ресурсов для некоторых каталитических процессов — каталитического крекинга, гидрокрекинга. Например, в г. Грозном (ГрозНИИ и Гипрогрознефть) был предложен процесс деструктивной вакуумной перегонки (ДВП). Согласно схеме

(рис. 16), мазут проходит через печь 1 и подвергается там легкому крекингу. В колонну 2 для увеличения доли отгона подают водяной пар. Отгон направляют непосредственно в реактор установки каталитического крекинга, а остаток поступает в вакуумную колонну 3, где за счет перепада давления происходит дополнительное испарение фракций, также направляемых на каталитический крекинг.

По данным ГрозНИИ, двухступенчатая деструктивная вакуумная перегонка сернистого мазута позволяет на 25—30% уменьшить выход остатка $>500^\circ\text{C}$ и на 39—52% увеличить общий выход дистиллятов. Подобное сокращение выхода остатка целесообразно, так как преобладающая доля каталитических ядов (металлы, смолы, азотистые соединения, сера) содержится в остаточном сырье

* См. Гюльмисарян Т. Г., Гилязетдинов Л. П. Сырье для производства углеродных печных саж. М., Химия, 1975, 158 с.

(особенно из сернистых нефтей), а дистиллятное сырье, даже содержащее продукты термического разложения, значительно легче подвергать последующей каталитической переработке.

Следует упомянуть о чисто нефтехимических вариантах использования термического крекинга. Известен процесс термического крекинга парафинов с целью получения α -олефинов — сырья для производства моющих средств, поверхностно-активных веществ, спиртов и др. Процесс протекает в газовой фазе, при 550°C и небольшой продолжительности, обусловленной малой глубиной разложения сырья. Можно упомянуть также процесс термического гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, входящих в состав экстрактов каталитических газойлей и катализаторов риформинга. Целью этого процесса является получение нафталина или бензола*.

КОКСОВАНИЕ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Глубина термического крекинга тяжелых нефтяных остатков ограничена образованием кокса. При переработке особо тяжелого сырья на установках висбрекинга конечными продуктами являются только газ, бензин и крекинг-остаток, в котором приходится оставлять все газойлевые фракции, чтобы получить котельное топливо стандартной вязкости, т. е. глубина крекинга весьма невелика.

Выход светлых заметно увеличивается, если термический крекинг тяжелого сырья вести с высоким выходом кокса, в котором концентрируется значительная часть углерода исходного сырья, а выход продуктов разложения (фракции газойля, бензин, газ) возрастает.

Например, при коксовании гудрона сернистой нефти (в камерах) при выходе кокса 24% образуется 16% бензина (до 205°C), 26% керосино-газойлевой фракции ($205\text{—}350^\circ\text{C}$) и 23% тяжелого газойля ($>350^\circ\text{C}$). Все эти дистилляты содержат непредельные углеводороды, т. е. нестабильны; если перерабатывают сернистое сырье, то эти дистилляты к тому же и сернистые, т. е. нуждаются в облагораживании. Бензин имеет невысокое октановое число, но он может быть подвергнут гидроочистке с последующим каталитическим риформингом и дает $\approx 80\%$ масс. (т. е. $16 \cdot 0,8 = 12,8\%$ масс. на сырье коксования) высококачественного бензина с октановым числом не ниже 80. Керосино-газойлевую фракцию после гидроочистки для удаления сернистых соединений и непредельных углеводородов используют как компонент дизельного топлива. Выход последнего при гидроочистке составляет $\approx 95\%$ масс. (т. е. $26 \cdot 0,95 = 24,7\%$ масс. на сырье). Наконец, тяжелый газойль может

* Подробнее эти процессы описаны в курсах технологии нефтехимического синтеза.

служить компонентом сырья каталитического крекинга или гидрокрекинга. При каталитическом крекинге получается не менее 40—45% (масс.) бензина и 20% (масс.) легкого газойля, т. е. суммарно 60—65% (масс.) светлых (или $23 \cdot 0,60 = 13,8\%$ на сырье коксования). В итоге продукты коксования после переработки или облагораживания дадут дополнительный выход светлых:

$$12,8 + 24,7 + 13,8 = 51,3\% \text{ (масс.) считая на сырье коксования}$$

Если гудрон составляет 30% от нефти, то соответствующий дополнительный выход светлых на нефть равен: $51,3 \cdot 0,3 = 15,4\%$. Таким образом, коксование служит одним из путей углубления переработки нефти.

Еще больше распространен процесс коксования для получения нефтяного кокса. В этом случае предпочтительно подвергать коксованию малосернистое сырье, так как содержание серы в коксе нормировано.

Потребность в нефтяном коксе, как более дешевом и высококачественном материале, чем кокс, получаемый на основе угля (так называемый пековый), весьма значительна и непрерывно возрастает. Основной потребитель кокса — алюминиевая промышленность: кокс служит восстановителем (анодная масса) при выплавке алюминия из алюминиевых руд. Удельный расход кокса на производство алюминия весьма значителен и составляет 550—600 кг на 1 т. Из других областей применения кокса следует назвать использование его в качестве сырья для изготовления графитированных электродов для сталеплавильных печей, для получения карбидов (кальция, кремния) и сероуглерода. Специальные сорта кокса применяют как конструкционный материал для изготовления химической аппаратуры, работающей в условиях агрессивных сред.

Промышленный процесс коксования осуществляют на установках трех типов:

- 1) периодические, в коксовых кубах;
- 2) полунепрерывные, в необогреваемых коксовых камерах;
- 3) непрерывные, в псевдоожиженном слое кокса-теплоносителя.

Периодическое коксование в кубах

Как и всякий периодический процесс, коксование в кубах мало производительно и, следовательно, неэкономично. Однако этот процесс еще применяют, обычно в тех случаях, когда ресурсы сырья относительно невелики, например при коксовании смолы пиролиза, направленного на получение не олефинсодержащего газа, а ароматизированной смолы.

Коксовый куб представляет собой цилиндрический горизонтальный аппарат диаметром 2—4,5 м и длиной 10—13 м. Сырье

загружают в куб и постепенно нагревают, подавая топливо через форсунку, расположенную в топке под кубом. Примерно при 300°C начинают выделяться пары, которые уходят через шлемовую линию и поступают в систему конденсации и охлаждения. По мере нагревания куба интенсивность выделения погоннов усиливается, достигая максимума при 360—400°C в газовой фазе. Обычно максимальная температура паров 450°C, после чего она снижается вследствие прекращения выделения погоннов.

Для завершения процесса образующий на дне куба коксовый «пирог» прокаливают в течение 2—3 ч. По окончании прокалики постепенно снижают температуру в топке, гасят форсунку и охлаждают куб, вначале подавая водяной пар (который одновременно удаляет из куба газообразные углеводороды и пары), а затем воздух (после охлаждения куба до $\approx 300^\circ\text{C}$). Из охлажденного куба выгружают кокс через разгрузочный люк. Выгрузка кокса почти не механизирована и продолжается от 2 до 4 ч.

Для периодического коксования характерно, что продукты разложения непрерывно удаляются из реакционной зоны, а остаток в кубе все более утяжеляется и постепенно превращается в кокс. Достоинством получаемого кокса является низкое содержание летучих, поэтому не требуется дополнительных прокалочных устройств.

В настоящее время этот процесс применяют в основном для коксования смолы пиролиза при получении кокса специальных видов — электродного и конструкционного. В обоих случаях подвергают коксованию высокоароматизированную тяжелую смолу, получаемую пиролизом керосиновых или газойлевых фракций. В состав этой смолы входят в основном полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены; в ней имеется и некоторое количество карбоидов. Например, образец пиролизной смолы, предназначенный для получения электродного кокса, имел плотность 1218,5 кг/м³ и содержал 1,9% (масс.) карбоидов, 3,4% (масс.) карбенов, 16,4% (масс.) асфальтенов, 2,5% (масс.) смол и 75,8% (масс.) масел. Масла состояли на 34% из фенантронов и антраценов и содержали другие полициклические ароматические углеводороды. Однако в связи с увеличением потребности в коксе пиролизного происхождения пиролизные смолы тоже начали перерабатывать на более совершенных установках полунепрерывного (замедленного) коксования.

Исследованием периодического коксования занимались А. Ф. Красюков, С. Н. Обрядчиков и М. Х. Левинтер. Определение состава жидких продуктов коксования в процессе превращения сырья в кокс показало, что масла и смолы, содержащиеся в сырье, постепенно переходят в асфальтены, которые превращаются в карбоиды. Конечные продукты коксования — карбоиды и термически стабильные ароматизированные масла.

Периодическое коксование дает наибольший выход кокса по сравнению с другими способами. Так, при периодическом коксовании битума (плотность 1019 кг/м^3) выход кокса доходит до 30%, а при полунепрерывном всего до 21,0%. Естественно, что большему выходу кокса соответствует меньший выход дистиллята, имеющего при этом более легкий фракционный состав. Отмеченные особенности периодического коксования объясняются тем, что процесс протекает при относительно низких температурах, что замедляет удаление продуктов разложения из реакционной зоны и благоприятствует реакциям уплотнения.

Полунепрерывное коксование в необогреваемых коксовых камерах

Этот промышленный процесс коксования получил наибольшее распространение как в Советском Союзе, так и за рубежом: кокс получается в виде кускового, и сортировка его по размерам позволяет легко выбрать фракцию (обычно 25 мм и выше), пригодную для последующей прокалки в печах существующих конструкций. Схема установки достаточно проста; в ней предусмотрена рециркуляция тяжелой части жидких продуктов. Выход кокса выше, чем при непрерывном процессе. Выгрузка кокса полностью механизирована. Мощность установок достигает 1,5 млн. т в год по сырью и соответствует масштабам современных нефтеперерабатывающих заводов. В Советском Союзе проектируются и находятся в эксплуатации установки подобного типа, мощностью 300, 600 и 1500 тыс. т сырья в год.

Технологическая схема установки. На рис. 17 представлена схема установки пропускной способностью 600 тыс. т в год, рассчитанная на переработку малосернистого сырья. Установка имеет четыре коксовых камеры и две трубчатых нагревательных печи.

Исходное сырье насосами 5 подают двумя параллельными потоками в трубы подовых и потолочных экранов печей 3 и 4, нагревают там до $350\text{--}380^\circ\text{C}$ и направляют в нижнюю часть ректификационной колонны 6. В этой секции сырье встречается с потоком парообразных продуктов коксования из двух параллельно работающих камер 1. В результате этого контакта наиболее тяжелая часть паров конденсируется и смешивается с сырьем; в нижней части колонны образуется таким образом смесь сырья с рециркулятом, обычно называемая вторичным сырьем. Если сырье содержало некоторое количество легких фракций, они в результате контакта с парами из камер испаряются и уходят в верхнюю часть колонны 6.

Вторичное сырье с низа колонны 6 насосами 7 возвращают в печи 3 и 4 — в верхнюю часть конвекционных труб и правые подовые и потолочные экраны. Эта часть труб относится к «реакцион-

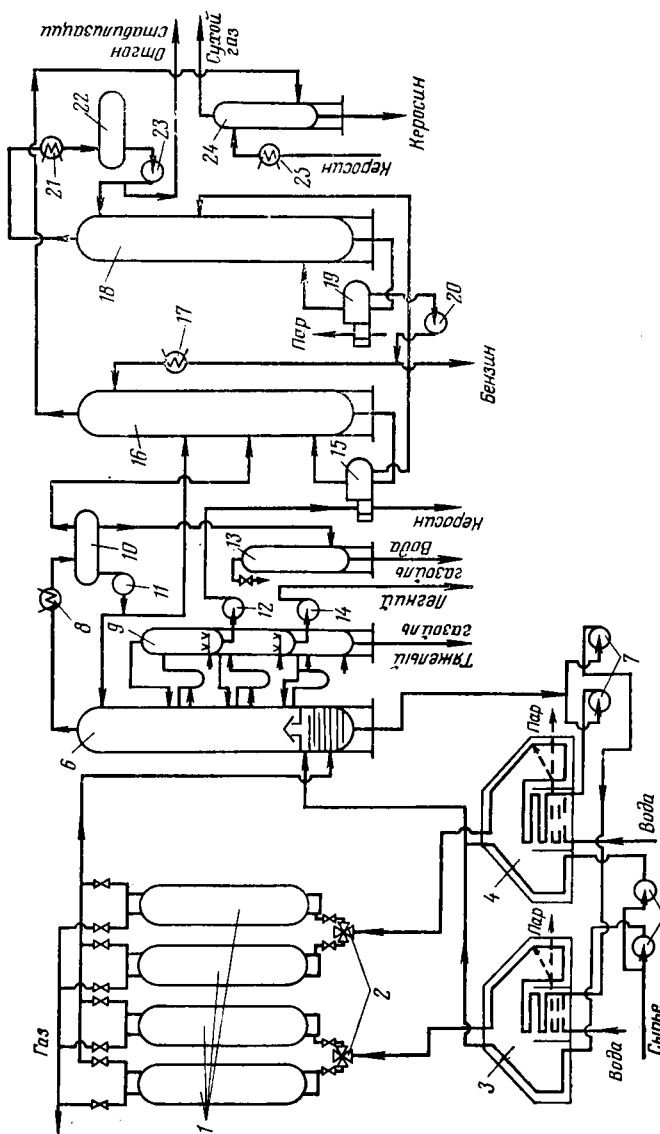


Рис. 17. Схема укрупненной установки замедленного коксования:

1 — камеры замедленного коксования; 2 — четырехходовые краны; 3, 4 — печи; 5 — сырьевые насосы; 6 — ректификационная колонна; 7 — горячая секция; 8, 21 — конденсаторы-холодильники; 9 — отпарные секции; 10 — водогазоотделитель; 11, 12, 14, 20, 23, 26 — насосы; 13 — емкость для сбора воды; 15, 19 — рыболовы; 16 — фракционирующий абсорбер; 17, 25 — холодильники; 18 — стабилизационная колонна; 22 — емкость орошения; 24 — дополнительный абсорбер.

ному» змеевику, вторичное сырье нагревается там до 490—510°C. Во избежание закоксовывания труб этой секции в трубы потолочного экрана подают перегретый водяной пар-турбулизатор ($\approx 3\%$ на вторичное сырье), который увеличивает скорость прохождения потока через реакционный змеевик. Паро-жидкостная смесь вводится параллельными потоками через четырехходовые краны в две работающие камеры I (остальные две камеры в этот период подготавливают к рабочей части цикла). Входя в низ камер, горячее сырье постепенно заполняет их; так как объем камер большой, время пребывания сырья в них также значительно, и там происходит крекинг сырья. Пары продуктов разложения непрерывно уходят из камер в колонну, а утяжеленный остаток задерживается в камере.

Практика эксплуатации установок замедленного коксования показала, что процесс протекает стадийно*. Вначале тепло затрачивается на прогрев камер и испарение образующегося конденсата, что замедляет разложение. В этот период вследствие преобладания испарения над крекингом образуются дистилляты, более тяжелые по фракционному составу. Продолжительность первого периода тем меньше, чем тяжелее и смолистее сырье и чем выше температура его подогрева в печи. Так, для полугудрона первый период при 475°C длится 8—9 ч, а при 500—510°C всего 5,4 ч; для крекинг-остатков, богатых асфальтенами, он составляет соответственно 5 и 2 ч. Именно в этот период наблюдаются «перебросы» сырья в колонну, так как уровень в камере возрастает, а постепенное повышение концентрации асфальтенов в жидком содержимом камеры вызывает вспучивание асфальтенов образующимися газами. В результате постепенного накопления коксообразующих веществ в жидком остатке он превращается в кокс.

Вторая стадия коксования сопровождается равномерным нарастанием коксового слоя и постоянными (в течение некоторого времени) выходом и качеством продуктов разложения. По мере заполнения камеры коксом свободный реакционный объем уменьшается и одновременно увеличивается средняя температура коксования; при этом качество дистиллятов снова может колебаться, а коксовый слой получается более плотным и с меньшим содержанием летучих.

Из сказанного следует, что чем выше температура нагрева сырья в печи, тем меньше опасность «переброса» остатка из камеры в колонну и тем лучше качество получаемого кокса (вследствие снижения в нем летучих). Процессы поликонденсации, свойственные коксованию, протекают с выделением тепла, но, поскольку коксование сопровождается и реакциями разложения, суммарный тепловой эффект отрицателен; в итоге пары, выходящие из камер,

* Данные А. Ф. Красюкова, В. С. Акимова, З. И. Сюняева.

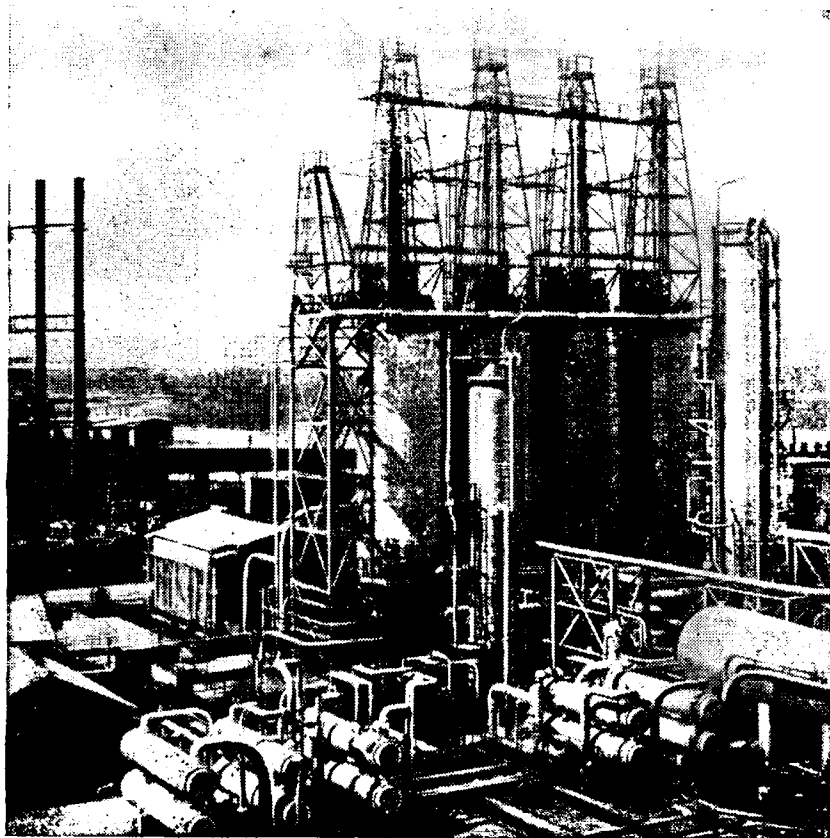


Рис. 18. Установка с коксовыми камерами.

имеют температуру на 30—50°С ниже, чем температура ввода сырья в камеры.

Пары из камер, как упоминалось выше, проходят в колонну 6 (рис. 17), конструктивно оформленную по типу, описанному в гл. II (см. рис. 10, стр. 44): отгонная секция отсутствует, нижняя часть работает как конденсатор смешения и отделена от верхней части сборной тарелкой с горловиной. Предусмотрен отбор трех боковых погонов. Тарелки с S-образными элементами. В результате ректификации с верха колонны уходят пары бензина и воды и газ коксования, которые после конденсатора-холодильника 8 разделяются в водогазоотделителе 10 на водный конденсат, стекающий в сборник 13, на откачиваемый насосом 11 нестабильный бензин и жирный газ. Нестабильный бензин частично подается насосом 11 на

орошение колонны 6, а балансовое количество, как и жирный газ, поступает во фракционирующий абсорбер 16, где происходит отделение сухого газа, т. е. частичная стабилизация бензина. Бензин с низа абсорбера 16 направляют на стабилизацию в колонну 18, с верха которой выводится отгон стабилизации (бутан-бутиленовая и частично пропан-пропиленовая фракции), а с низа — стабильный бензин коксования. Боковые погоны выводят из колонны 6

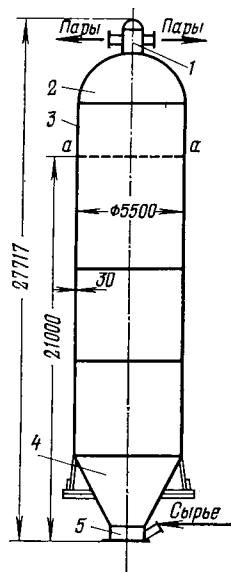


Рис. 19. Коксовая камера:

1, 5 — верхняя и нижняя горловины; 2 — полушаровое днище; 3 — цилиндрический корпус; 4 — коническое днище; а — а — линия максимального уровня кокса.

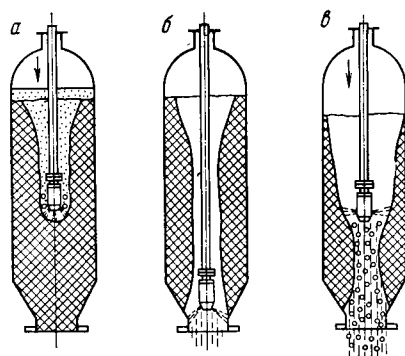


Рис. 20. Последовательность операций при выгрузке кокса:

а — высверливание скважины; б — образование скважины; в — резка кокса.

через секции отпарной колонны; с низа этих секций насосами 12 и 14 откачивают соответственно фракции дистиллята коксования — керосин, легкий и тяжелый газойли. Тепло отходящих потоков используют в теплообменниках 13 и 16 (нагрев нестабильного бензина и пара-турбулизатора) и рибойлере 15 фракционирующего абсорбера 20. Водяной конденсат из емкости 12 используют для производства водяного пара (в нижней части конвекционных труб печей 3 и 4).

Внешний вид подобной установки показан на рис. 18. Коксовые камеры представляют собой цилиндрические вертикальные аппараты (рис. 19), рассчитанные на давление от 0,18 до 0,6 МПа. Они имеют внутренний диаметр 4,6—5,5 м и высоту 27—28 м. Камера состоит из цилиндрического корпуса и двух днищ — сферического и нижнего конического, снабженных горловинами и штуцерами.

Изготовлена камера из двухслойной стали; внутренняя легированная облицовка имеет толщину 2—4 мм. Камеры заполняют коксом попарно на $\frac{4}{5}$ высоты; продолжительность заполнения зависит от коксуемости исходного сырья и составляет от 24 до 36 ч. После заполнения коксом двух работающих камер их отключают от системы четырехходовыми кранами, позволяющими переключать поток сырья из печей без нарушения его непрерывности.

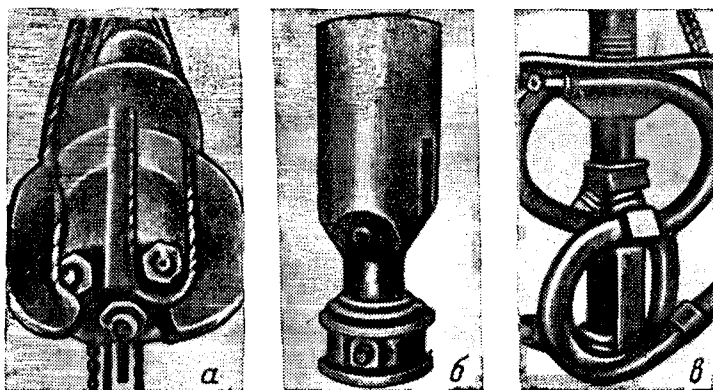


Рис. 21. Гидродолото (а) и гидрорезаки (б и в).

При переключении подачи сырья с одной камеры на другую необходимо предварительно прогреть включаемую камеру. Для этого ее вначале прогревают водяным паром, а затем направляют некоторое количество паров продуктов коксования из действующей камеры в верхнюю часть камеры, подготовленной к включению; пары проходят ее сверху вниз и в виде конденсата или парожидкостной смеси поступают в емкость, откуда жидкость откачивают в колонну. По мере прогрева камеры в емкости появляются пары, которые начинают поступать в колонну. При прогреве верхняя задвижка камеры полностью открыта для сообщения этой камеры с работающей, а долю паров, поступающих на прогрев, регулируют нижней задвижкой, сообщаящей камеру с колонной. Когда работающая камера заполнилась коксом (камера, подготавливаемая к включению, должна к этому времени прогреться до 350—360 °С), поток сырья переключают. При этом камеру, заполненную коксом, подготавливают к разгрузке: ее в течение 30—60 мин продувают паром, чтобы из коксовой массы удалить нефтяные пары. Эти пары направляют в колонну, а к концу продувки через емкость с газотовдящей трубой выводят в атмосферу. После охлаждения верхней части камеры до 200—250 °С в нее для охлаждения

кокса подают воду до тех пор, пока не прекратится испарение воды в нагретой камере (об этом судят по появлению воды в сливной трубе емкости).

Для выгрузки кокса применяют гидравлический метод, заключающийся в использовании режущей силы водяных струй, подаваемых под давлением 10—15 МПа. Для этого над камерами установлены буровые вышки высотой ≈ 40 м для укрепления бурового оборудования. После охлаждения камер открывают верхний и нижний люки и приступают к удалению кокса:

1) высверливают гидродолотом центральную скважину в толще кокса (рис. 20) и затем расширяют ее для свободного прохода гидрорезака;

2) удаляют основную массу кокса, перемещая по камере гидрорезак (рис. 21 и 22) — приспособление, снабженное соплами (как и гидродолото), направляющими сильные струи воды на стенки камеры, покрытые коксом. На рис. 21 представлены гидрорезаки, используемые последовательно, а на рис. 22 дан гидрорезак ГРУ-2 конструкции БашНИИ НП, используемый на отечественных установках.

Продолжительность цикла работы двух камер (или четырех при двух параллельно работающих) зависит от вида сырья (тем короче, чем больше выход кокса) и составляет от 48 до 60 ч. В первом случае на подачу сырья в камеру затрачивают 24 ч (сернистое смолистое сырье), а во втором 36 ч (малосернистое сырье). Ниже приводится примерный график (в ч) работы камер при 48-часовом цикле:

Переключение камер	0,5	Съем крышек	2,0
Охлаждение камер		Выгрузка кокса	6,0
водяным паром	2,0	Подготовка (разогрев) камеры	8,0
водой	2,0	Подача сырья	24,0
Слив воды	3,0		

Для удаления кокса и воды из-под днища камер предусмотрен железобетонный скат, облицованный листовой сталью и расположенный под углом $\approx 30^\circ$. На площадке воду дренируют, а кокс загружают в самосвалы или вагонетки и вывозят с установки. Воду после отстоя и фильтрования можно использовать повторно. По более совершенной системе предусмотрено комбинировать удаление кокса с дренажем воды, сортировкой кусков по размерам (>25 мм, $25-6$ и $6-0$ мм) и дроблением особо крупных кусков (>250 мм).

При системе транспортирования кокса на установке замедленного коксования (рис. 23) поток воды и кокса поступает через нижние люки камер 1 в дробильный агрегат 2, где дробятся наиболее крупные куски, чтобы максимальный их размер не превышал 250 мм. Из бункера-накопителя 3 кокс ссыпается на ленточные конвейеры 4, 5, 7 и 8, снабженные дренирующими устройст-

вами, и далее элеватором подается в грохот 6, где сортируется на целевую фракцию (>25 мм), среднюю фракцию (25—6 мм) и мелочь (6—0 мм). Вода, дренированная с конвейеров, отстаивается в фильтре-отстойнике 14. Со склада 9 кокс через питатель 10 разгружается конвейером 11 в вагон 12.

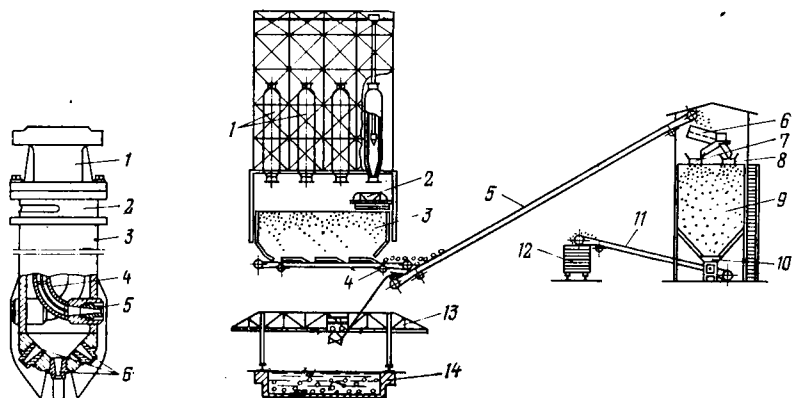


Рис. 22. Универсальный гидрозак ГРУ-2;

1 — крышка; 2 — узел переключения; 3 — корпус; 4 — успокоитель; 5 — режущее сопло; 6 — бурильные сопла.

Рис. 23. Система транспортирования кокса на укрупненной установке замедленного коксования:

1 — коксовые камеры; 2 — дробильный агрегат; 3 — бункер-накопитель; 4, 5, 7, 8, 11 — ленточные конвейеры; 6 — грохот; 9 — бункер; 10 — питатель; 12 — железнодорожный вагон; 13 — грейферный кран; 14 — фильтр-отстойник.

Установка замедленного коксования мощностью 1,5 млн. т сырья в год отличается от описанной следующими особенностями. Она имеет шесть коксовых камер и три трубчатых печи, каждая из которых обслуживает две камеры. Одновременно работают, таким образом, три камеры. Диаметр камер 7,0 м, высота 30 м. Температура нагрева сырья до 510°C , избыточное давление $\approx 0,33$ МПа. Вторичное сырье поступает в камеру из печей четырьмя потоками. Между камерами и колонной установлен эвапоратор-отбойник, чтобы предотвратить попадание в колонну мелких коксовых частиц, которые могут нарушить нормальную работу горячих насосов. На установке имеется еще одна печь — для циркулирующего газойля; он нагревается до 530°C и вносит тепло в камеру во время коксования и в первый период после отключения (с целью снижения содержания летучих в коксе). На установке используют конденсаторы-холодильники воздушного типа. Избыточное тепло направляют на производство водяного пара, а также в систему регенерации тепла в теплообменных аппаратах.

Основные показатели и факторы промышленного процесса. Предусмотрена возможность работы камеры при двух давлениях: $\approx 0,4$ МПа при переработке малосмолистого сырья и при $\approx 0,18$ МПа в случае высокосмолистого сырья. Малосмолистое сырье дает меньше кокса и больше продуктов разложения, поэтому во избежание чрезмерно большой скорости паров и переброса части содержимого камеры в колонну поддерживают давление более высоким. Так, при работе на малосернистой жирновской нефти выход кокса составляет всего 12,5%, а при работе на крекинг-остатке ромашкинской нефти он равен 33%; соответственно, суммарный выход газа, бензина и легкого газойля составляет 60,3% из малосмолистого сырья и 37,0% из смолистого.

При коксовании тяжелых газойлей термического или каталитического крекинга повышенное давление играет решающую роль, так как сырье при 495—510 °С на входе в камеру и при 440—460 °С на выходе и при давлении, близком к атмосферному, будет находиться в основном в газовой фазе, и выход кокса будет низкий. Например, при коксовании утяжеленного газойля термического происхождения в автоклаве при атмосферном давлении получено 7,9% кокса и 82,6% дистиллята; 9,5% приходилось на газ и потери; то же сырье, прококсованное при $\approx 0,3$ МПа, дало 15,9% кокса, 70,2% дистиллята и 13,9% газа.

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 температура ограничена возможностью закоксовывания труб, а также образованием в камере некондиционного «гроздьевидного» кокса. Зависимость показателей качества кокса от температуры нагрева сырья в печи дана ниже:

Показатели	При 490 °С	При 500 °С	При 510 °С
Выход летучих, %	10,0	7,8	6,8
Временное сопротивление раз- давлению, МПа	≈ 5	≈ 8	≈ 10
Кажущаяся плотность, кг/м ³	700	850	950
Пористость, %	50	40	33

* Данные А. Ф. Красюкова и сотр.

Объемная скорость подачи сырья* в камеру для прямогонных остатков составляет $0,12\text{--}0,13\text{ ч}^{-1}$, а для крекинг-остатков (от висбрекинга тяжелого сырья) $0,08\text{--}0,1\text{ ч}^{-1}$.

Прокаливание кокса. Некоторые установки замедленного коксования снабжены прокалочными агрегатами для удаления из кокса основной части так называемых летучих.

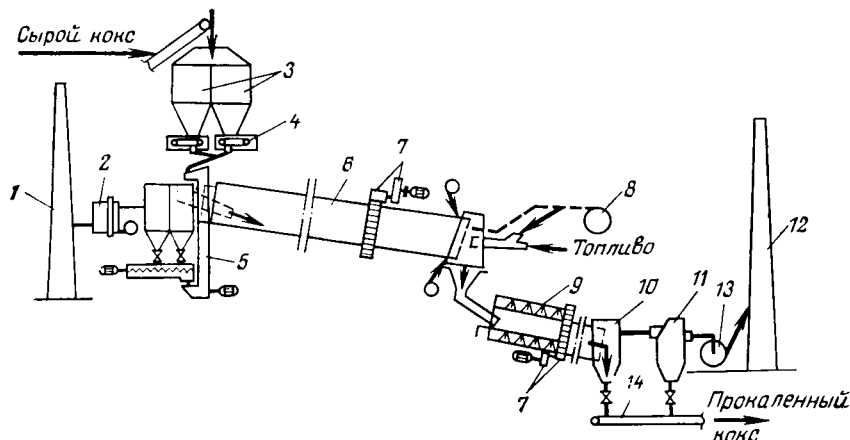


Рис. 24. Схема прокаливания кокса во вращающейся горизонтальной печи:

1 — главная дымовая труба; 2 — камера дожигания пыли; 3 — бункеры сырого кокса; 4 — питатели-дозеры; 5 — ковшевый элеватор; 6 — прокалочная печь; 7 — система кольцевого воздушного охлаждения; 8 — воздуходувка; 9 — оросительный водяной холодильник; 10 — бункер прокаленного кокса; 11 — сборник коксовой пыли; 12 — вспомогательная труба для отсоса газов из системы; 13 — вентилятор отсоса газа.

Выход летучих определяется количеством паров и газов, выделяющихся при нагревании и выдерживании кокса при определенных стандартных условиях (по ГОСТ 3929—65 прокаливание кокса ведут в течение 7 мин при 850°C). Максимально допустимое содержание летучих 7% (масс.) для кокса 1-го сорта и 9% (масс.) для кокса 2-го сорта. Так как кокс замедленного коксования откладывается в камерах при относительно низких температурах, то указанное содержание летучих не всегда удается выдержать. Частичного снижения летучих (на 1—1,5%) можно достигнуть, подавая после заполнения камеры коксом горячие (500°C и выше) пары газойля, смешанные с водяным паром-турбулизатором*. Однако для последующей подготовки кокса к использованию в производстве анодной массы или графитированных электродов его необходимо прокалить при $1200\text{--}1300^{\circ}\text{C}$. В результате прокаливания повышается относительное содержание углерода в коксе, увеличивается его истинная плотность и снижается электрическое сопротивление.

* Данные З. И. Сюняева.

* Данные Н. С. Гаскарова, В. В. Вербь, Р. Н. Гимаева.

Иногда прокаливание проводят на заводе-изготовителе электродной продукции, однако в последние годы все более широко начинают применять прокалочные печи на нефтеперерабатывающих заводах — при установках коксования. При этом можно на 5—10% снизить количество кокса, транспортируемого с НПЗ, и облегчить его дальнейшее использование, так как при повышенном содержании летучих приходится сжигать их на месте производства продукции, что усложняет технологию и повышает загазованность прокалочных цехов. Прокалочные агрегаты размещают на нефтеперерабатывающих заводах на открытом воздухе.

Наиболее распространены вращающиеся горизонтальные прокалочные печи (рис. 24). Печь 6 имеет небольшой наклон, позволяющий коксу сыпаться к холодильнику 9 противотоком к продуктам, образующимся при сгорании топлива и к выделяющимся в печи летучим. Сырой кокс из бункеров 3 через дозирующие устройства 4 поступает в прокалочную печь, проходит ее и, охлаждаясь двумя вентиляторами 7, расположенными по окружности печи, и в оросительном холодильнике 9, выводится в бункер 10. Оттуда он ленточным конвейером 14 передается в емкость прокаленного кокса. Предусмотрено улавливание коксовой пыли (горячей, захваченной продуктами сгорания и возвращаемой снова в печь, и холодной) после бункера 10 и сборника 11. Газы из этих емкостей отсасываются вентилятором 13 в дымовую трубу 12. Продукты сгорания после дожигания пыли в камере 2 уходят в главную дымовую трубу 1. Печи эти очень громоздки, например печь, дающая ≈ 100 тыс. т прокаленного кокса в год, имеет длину ≈ 60 м и наружный диаметр 4,3 м. Печь футерована огнеупорным материалом и имеет специальные внутренние устройства для регулирования движения кокса и времени прокаливания.

Используются также вертикальные печи с наклонным вращающимся подом.

Непрерывное коксование в псевдоожиженном слое (термоконтактный крекинг, ТКК)

Для осуществления полностью непрерывного процесса коксования необходимо аппаратное оформление, которое позволяло бы непрерывно выводить образующийся кокс из реактора. Идея непрерывного вывода кокса (в виде небольших гранул) привела к разработке реактора с псевдоожиженным слоем кокса, выводимого в виде порошка. В реакторном блоке в качестве теплоносителя циркулируют коксовые частицы, которые в результате контакта с сырьем покрываются тонким слоем вновь образующегося кокса. Некоторое количество частиц, наиболее укрупненных за счет многократного «обрастания», непрерывно выводят из системы.

Коксование происходит на поверхности частиц кокса-теплоносителя. Вступая в контакт с горячей поверхностью частиц, сырье растекается по поверхности тонкой пленкой. Летучие продукты

коксования удаляются с поверхности и могут подвергаться последующему разложению, глубина которого зависит от длительности их пребывания в реакционной зоне.

Исследование кинетики непрерывного коксования в псевдоожигенном слое порошкообразного кокса показало*, что этот процесс следует рассматривать как трехстадийный:

1) собственно коксование, сопровождающееся образованием основной массы продуктов разложения и уплотнения;

2) сушка или прокаливание кокса, в результате чего удаляются летучие;

3) вторичные реакции распада и уплотнения продуктов коксования, находящихся в газовой фазе.

Скорость первой стадии весьма значительна и намного превышает скорость второй стадии. Так, для разложения гудрона ромашкинской нефти при 500 °С на 80% необходимо всего 30 с, а для получения после этого кокса и доведения содержания в нем летучих до 0,2% требуется еще 2 мин. При этом интенсифицировать первую стадию процесса повышением температуры значительно легче, так как температурный коэффициент скорости этой стадии при 480—500 °С составляет 1,5—1,6, а для второй стадии всего 1,2—1,25. Исследование кинетики третьей стадии показало, что при 500 °С состав паров заметно изменился только через 30 с, а при 530 °С всего за 10—15 с.

Частицы коксового теплоносителя (рис. 25) имеют плотную слоистую структуру. Высокая температура кокса-теплоносителя и подача водяного пара в слой частиц способствуют испарению продуктов разложения и ускоряют их удаление с поверхности частиц, предотвращая тем самым образование продуктов вторичного уплотнения. Поэтому выход кокса при непрерывном коксовании меньше, чем при замедленном.

Ниже приведен материальный баланс (в % масс.) непрерывного коксования 28%-го гудрона ромашкинской нефти при 533 °С и длительности пребывания паров в реакторе 10 с:

Газ (до С ₄)	10,1	Кокс	14,0
Бензин (С ₅ —205 °С)	12,0	Потери	0,9
Фракция > 205 °С	63,0		

Высокая кратность циркуляции теплоносителя сопряжена со значительными эксплуатационными расходами, но с другой стороны, повышенные температуры его нагрева достигаются сравнительно легко. Поэтому экономичнее придерживаться низкой кратности циркуляции. При коксовании минимальная кратность циркуляции должна быть такой, чтобы предотвратить слипание частиц теплоносителя при контактировании с сырьем. Большое значение при

* Данные Я. А. Ботникова, Б. Б. Каминера.

этом имеет удельная поверхность частиц (т. е. поверхность на единицу массы). Так, при среднем диаметре частиц 0,25 мм поверхность 1 кг частиц (при плотности частиц 1000 кг/м^3) равна $\approx 24 \text{ м}^2$, а при среднем диаметре 7 мм всего $0,86 \text{ м}^2$. Отсюда следует, что при наличии мелких частиц теплоносителя кратность его циркуляции

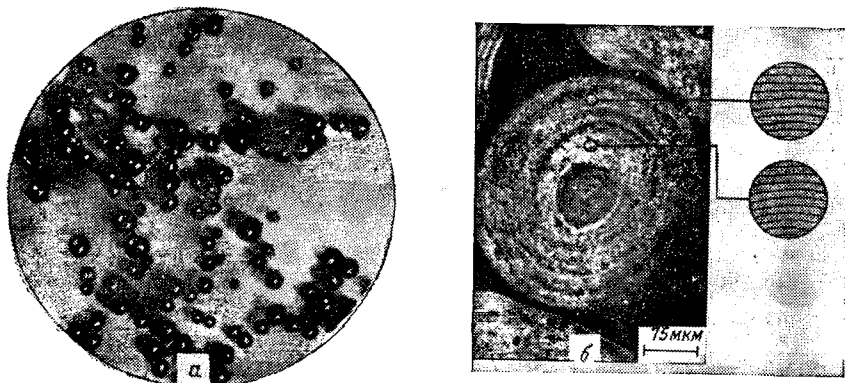


Рис. 25. Частицы порошкообразного кокса:
а — внешний вид; б — структура.

может быть умеренной. Для коксования в псевдоожиженном слое этот показатель не превышает 7—8 кг/кг.

Идея вести коксование в псевдоожиженном слое возникла в советской и зарубежной нефтеперерабатывающей промышленности позднее, чем аналогичный процесс каталитического крекинга. Первые промышленные установки были введены в эксплуатацию только в середине 50-х годов.

Технологическая схема установки и основная аппаратура. Принципиальная схема установки коксования в псевдоожиженном слое показана на рис. 26. Кокс-теплоноситель (порошок из округлых частиц 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 $600\text{—}620^\circ\text{C}$.

На установке нет трубчатой печи для подогрева сырья — сырье поступает в реактор при умеренной температуре ($300\text{—}350^\circ\text{C}$) 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 закоксовывания передаточных линий расположен непосредственно на реакторе. За счет тепла циркуляционного орошения в нижней части скруббера конденсируется наиболее тяжелая часть дистиллята коксования;

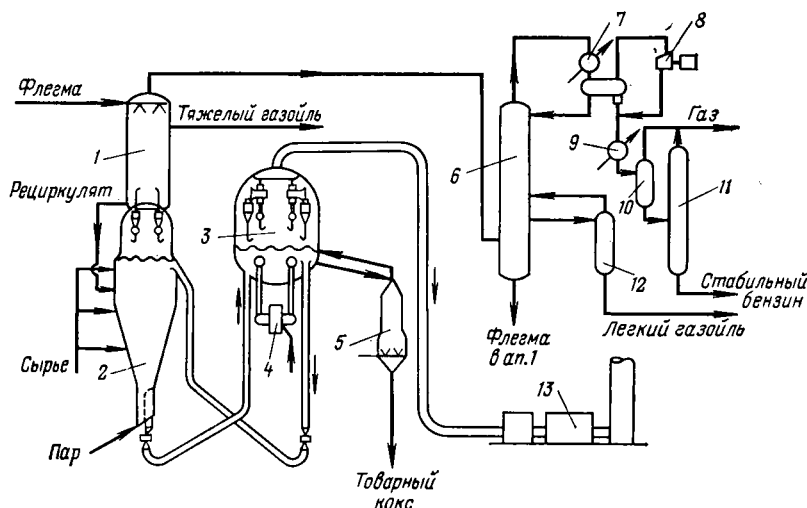


Рис. 26. Схема установки непрерывного коксования в вседооживленном слое кокса:

1 — парциальный конденсатор (скруббер); 2 — реактор; 3 — коксонагреватель; 4 — топка; 5 — холодильник-классификатор кокса; 6 — ректификационная колонна; 7 — конденсатор; 8 — компрессор; 9 — холодильник; 10 — газосепаратор; 11 — стабилизатор; 12 — отпарная колонна; 13 — котел-утилизатор.

ее возвращают в реактор 1. Дальнейшее погоноразделение (на газ + бензин и целевые газойлевые дистилляты) обычно происходит в отдельной ректификационной колонне 6.

Поток кокса непрерывно выводится из коксонагревателя через холодильник-классификатор 5. Классификация частиц по размерам (с выводом наиболее крупных в виде балансового кокса, с частичным дроблением и возвратом в систему мелких частиц, или «затравки») осуществляется внутри реакторного блока.

Реактор коксования представляет собой аппарат сложной конфигурации и переменного сечения (рис. 27). Псевдоожиженный слой кокса размещен в конической 7 и цилиндрической 6 частях аппарата. Коническая форма нижней части аппарата способствует уменьшению расхода пара на псевдоожижение. Внизу имеется отпарная секция 3; 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 распылением его в слое кокса размещают обычно по высоте слоя в несколько ярусов. На крупных установках число форсунок достигает 100.

Верхняя часть 5 реактора имеет суженное сечение; уровень слоя может колебаться от низа до верха переходного конуса 2. Верх-

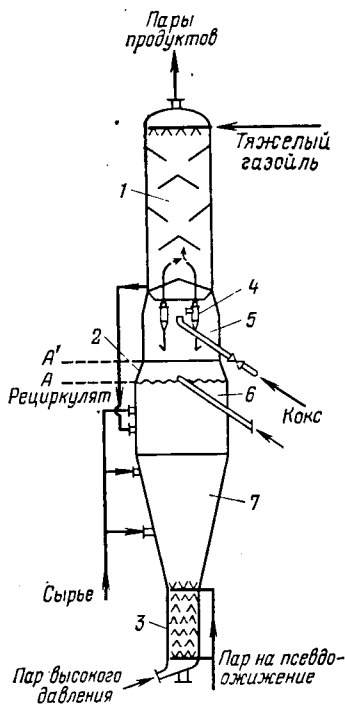


Рис. 27. Реактор коксования в псевдоожиженном слое:

А — А' — граница слоя; 1 — скруббер; 2 — переходный конус; 3 — отпарная секция; 4 — циклоны; 5 — зона газовой фазы; 6, 7 — зона псевдоожиженного слоя.

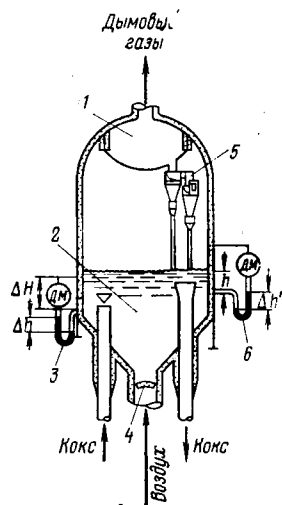


Рис. 28. Коксонагреватель:

1 — сборная камера; 2 — псевдоожиженный слой; 3, 6 — дифференциальные манометры; 4 — распределительная решетка; 5 — циклон.

няя часть заполнена парами продуктов коксования, содержащими некоторое количество коксовых частиц. Для удаления этих частиц служит система циклонов 6; отделенные частицы возвращают по стоякам в слой. Сужение верхней части реактора обуславливает увеличение скорости паров над слоем; это позволяет, во-первых, свести к минимуму вторичное разложение и, во-вторых, повысить концентрацию частиц в парах: частицы, механически воздействуя на устья циклонов, предотвращают закоксовывание. Закоксовыва-

ние предотвращается также подачей горячей «струн» частиц кокса из коксонагревателя к устьям циклонов.

В нижнюю часть отпарной секции 3 предусмотрена подача пара высокого давления. При расширении пара, проходящего через сопло, укрупнившиеся частицы кокса дробятся; тем самым регулируется гранулометрический состав циркулирующего теплоносителя. Корпус реактора изготавливают из простой углеродистой стали и футеруют торкрет-бетоном. Футеровка толщиной ≈ 200 мм состоит из двух слоев — изоляционного слоя, который наносят на внутреннюю стенку корпуса и укрепляют затем сеткой, и из огнеупорного слоя толщиной ≈ 50 мм, заполняющего ячейки армирующей решетки.

Коксонагреватель имеет более простую конструкцию (рис. 28). Псевдооживление коксовых частиц осуществляют воздухом, подаваемым через распределительную решетку 4. Как и в реакторе, корпус коксонагревателя футерован. Уровень горящего слоя кокса поддерживают постоянным с помощью сливного колодца, через край которого избыток кокса непрерывно уходит из аппарата. Для улавливания коксовой пыли в верхней части коксонагревателя имеются двухступенчатые циклоны 5; дымовые газы из циклонов поступают в котел-утилизатор.

Для разогрева системы при пуске служит топка под давлением, расположенная вблизи коксонагревателя; в ней сжигают жидкое или газообразное топливо. После предварительного разогрева системы при помощи топки зажигают форсунки, вмонтированные в стенки коксонагревателя, и продолжают разогрев до тех пор, пока не будет достигнута температура самовоспламенения кокса; после этого температура слоя в коксонагревателе начнет быстро возрастать, и форсунки станут не нужны.

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.

На рис. 28 схематически изображены некоторые контрольные приборы, присущие системам с псевдооживленным слоем.

Дифференциальный манометр 3 показывает перепад давления в слое. Если перепад равен Δh (м вод. ст.), а расстояние между точками отбора давления равно ΔH (м), то очевидно, что плотность слоя во столько раз меньше плотности воды, во сколько раз Δh меньше ΔH , и плотность слоя будет равна (в кг/м^3):

$$\rho = \frac{\Delta h}{\Delta H} 1000$$

ки и коксования (АТ-ТКК) мощностью 3 млн. т нефти в год.* Отличительная особенность установки — использование избыточного тепла, получаемого в блоке коксования, для прямой перегонки мазута.

Блок атмосферной перегонки имеет обычную схему двухступенчатого подогрева нефти: нагретая в теплообменных аппаратах нефть проходит колонну предварительного испарения, где отделяются бензиновые фракции. Полумазут подогревают в печи и подают в основную ректификационную колонну, с низа которой отводят горячий мазут.

При поступлении горячего мазута с низа основной колонны в парциальный конденсатор *K-1* (рис. 29) от мазута отгоняется широкая фракция; одновременно конденсируется и охлаждается часть парообразных продуктов коксования, выходящих из реактора *P-1* при 510—540°C. Остаток в нижней части парциального конденсатора *K-1* представляет собой, таким образом, смесь гудрона и тяжелого рециркулята, которая является загрузкой реактора *P-1*. С низа колонны *K-2* (где разделяются продукты коксования) уходит фракция, состоящая из тяжелого отгона (от мазута) и тяжелого газойля коксования. Легкий газойль отбирают в виде бокового погона из колонны *K-2* (через колонну *K-3*); газ и пары бензина уходят с верха колонны *K-2* и после охлаждения в конденсаторе-холодильнике разделяются в газосепараторе *E-1*.

Схема позволяет отказаться от сооружения вакуумной трубчатой установки в том случае, когда нефть перерабатывают по топливной схеме, а широкую тяжелую фракцию направляют на каталитический крекинг.

Ниже приводится типичный технологический режим блока коксования в псевдоожиженном слое кокса:

Реактор	
Температура в слое, °С	510—540
Давление над слоем, МПа	0,14—0,16
Массовая скорость загрузки, кг/(кг·ч)	0,6—1,0
Длительность пребывания кокса-теплоносителя, мин	
в слое	6—12
в отпарной секции	≈ 1
Длительность пребывания паров над слоем, с	10—20
Скорость паров над слоем, м/с	0,3—0,5
Кратность циркуляции кокса, кг/кг	6,5—8,0
Коксонагреватель	
Температура в слое, °С	600—620
Давление над слоем, МПа	0,12—0,16
Длительность пребывания кокса-теплоносителя	
в слое, мин	6—10
Скорость дымовых газов над слоем, м/с	0,5—0,7
Интенсивность горения кокса, кг/ч на 1 т слоя	30—40

* Голов Г. С. — Новости нефтяной техники. Сер. Нефтепереработка, 1961, № 6, с. 13.

При анализе простой и комбинированной схем (рис. 26 и 29) видно, что тепло, расходуемое на нагревание сырья до температуры коксования и на реакцию крекинга, получается в результате сжигания в коксонагревателе *P-2* большей или меньшей доли образующегося (балансового) кокса.

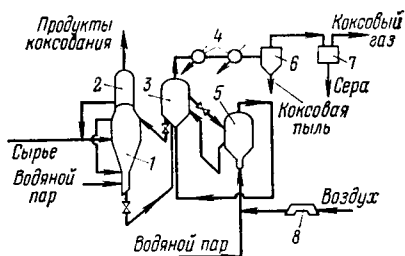


Рис. 30. Схема процесса флексикокинга:

1 — реактор коксования; 2 — парциальный конденсатор; 3 — коксонагреватель; 4 — котел-утилизатор; 5 — реактор газификации; 6 — циклон; 7 — секция серочистки; 8 — воздуходувка.

зуют для электротермических процессов. На некоторых зарубежных заводах этот кокс размалывают до пылевидного состояния и сжигают в топках печей для прямой перегонки нефти, в котельных и др. Учитывая высокое содержание серы в порошкообразном коксе, вызывающее образование значительных количеств SO_2 в продуктах сгорания, было предложено этот кокс газифицировать* (рис. 30).

Для этой цели кокс из коксонагревателя направляют в реактор газификации, где при высокой температуре кокс обрабатывают воздухом (кислородом) и водяным паром и превращают в так называемый *коксовый газ*, состоящий из смеси водорода, оксида и диоксида углерода, сероводорода и паров воды. Коксовый газ очищают от H_2S и используют как топливо, хотя его теплота сгорания невелика — всего 3800—4800 кДж/м³.

Гибкость коксования в псевдооживленном слое позволяет использовать процесс в самых разных вариантах. Возможность подогрева сырья без трубчатых печей (с легко закоксовывающимися трубами) позволяет использовать как сырье коксования даже остатки типа битумов с плотностью выше 1000 кг/м³. Коксование в псевдооживленном слое используют в основном применительно к

Материальный и тепловой балансы блока коксования показывают, что при переработке гудрона с плотностью ≈ 1000 кг/м³ количество кокса, сжигаемого в коксонагревателе, примерно в четыре раза меньше, чем суммарный выход кокса. Таким образом, потенциально установка коксования может работать без вывода кокса — с полным сжиганием всего балансового его количества внутри системы.

Использование порошкообразного кокса. Сернистый порошкообразный кокс употребляют в основном как топливо и не исполь-

* В зарубежной литературе процесс непрерывного коксования, совмещенный с газификацией кокса, называют флексикокинг.

высокосернистому остаточному сырью. В этом случае в коксе концентрируются тяжелые металлы и до 30—40% серы, содержащейся в сырье. Образующиеся дистилляты можно подвергать каталитической переработке (например, гидрокрекингу) с меньшими эксплуатационными затратами, чем при непосредственной переработке нефтяных остатков.

Материальный баланс и качество продуктов. Выход кокса в процессе коксования определяется в основном коксуемостью сырья и практически линейно изменяется в зависимости от этого показателя.

Максимально возможный выход кокса из данного сырья достигается в том случае, когда все образующиеся газойлевые фракции возвращают (в качестве рециркулята) на повторное коксование. Такая форма коксования называется крекингом до кокса; конечные продукты — газ, бензин и кокс. Промышленного применения этот процесс не имеет, так как широкую газойлевую фракцию экономичнее использовать для каталитического или гидрокрекинга с получением продуктов более высокого качества.

При замедленном коксовании высокосмолистых остатков выход кокса составляет 1,5—1,6 от коксуемости сырья (определенной стандартным методом):

$$w_k = 1,5 \div 1,6K$$

Выход остальных продуктов коксования определить сложнее, поскольку начало кипения рециркулята — величина переменная, а в связи с этим изменяется и конец кипения самого тяжелого из отбираемых дистиллятов. З. И. Сюняев предлагает использовать для определения выхода бензина эмпирическое уравнение:

$$B = \sqrt{\frac{\rho_{\text{ост}} - 0,940}{0,00019}} \quad (21)$$

где B — выход бензина (40—205 °C), % (масс.) на сырье; $\rho_{\text{ост}}$ — относительная плотность исходного остаточного сырья.

Уравнение выведено применительно к сырью с плотностью от 0,960 до 1,000 и при условном начале кипения рециркулята 500 °C.

По В. Л. Нельсону, выходы бензина и керосино-газойлевой фракции связаны уравнением:

$$B = \frac{\frac{248}{\rho_{\text{ост}}} - B}{\frac{212}{\rho_r} - 169} \quad (22)$$

где B — выход керосино-газойлевой фракции (до 510 °C), % (об.); ρ_r и $\rho_{\text{ост}}$ — соответственно плотность керосино-газойлевой фракции и сырья; B — выход бензина (до 204 °C), % (об.).

Если определить выходы кокса, бензина и широкой керосино-газойлевой фракции, можно по разности установить выход газа (плотность сырья известна, а плотность бензина и газойля можно взять из опытных данных):

$$Г = 100 - w_k - Б - В$$

Подобный подсчет, однако, будет приближенным.

Выше отмечалось, что наилучший кокс (игольчатой структуры) получается из дистиллятного сырья. Выход этого кокса весьма значителен благодаря высокой концентрации в нем полициклических ароматических углеводородов и совершенно не соответствует коксуемости сырья, так как при этом стандартном испытании более легкое сырье частично испаряется из тигля, и выход кокса в промышленных условиях несопоставим с коксуемостью. Например, фенольный экстракт газойля коксования, содержащий $\approx 66\%$ ароматических углеводородов и $16,7\%$ смол, имел коксуемость $3,6\%$, а выход кокса из него на проточной лабораторной установке (при $\approx 0,1$ МПа) составил $19,1\%$.

Материальные балансы замедленного и непрерывного коксования весьма различаются. В табл. 7 приведен выход кокса при различных способах коксования, включая и крекинг до кокса. При непрерывном коксовании выход кокса приближается к коксуемости сырья, составляя в среднем $110\text{--}115\%$ от этой величины. При замедленном коксовании выход кокса значительно превышает коксуемость и достигает $150\text{--}180\%$ от нее. В табл. 8 представлены усредненные материальные балансы отечественных установок замедленного коксования при работе на различном сырье.

Разница в выходе кокса обусловлена тем, что при непрерывном коксовании вследствие высокой температуры теплоносителя образующиеся продукты разложения быстро удаляются с его поверхности. Часть тяжелых продуктов первичного распада не успевает ни

Таблица 7. Выход кокса из различного сырья

Данные В. Л. Нельсона

Коксуемость сырья, % (масс.)	Относительная плотность		Выход кокса, % (масс.)		
	сырье промезуточного основания	сырье асфальтенового основания и крекинг-остаток	замедленное коксование	коксование в псевдооживленном слое	крекинг до кокса
5	0,901	0,925	8,5	3,0	22
10	0,962	0,975	18,0	11,5	37
15	1,003	1,017	27,5	17,0	40
20	1,031	1,043	35,5	23,0	45
25	1,052	1,062	42,0	29,0	48
30	1,062	1,079	—	34,5	—
40	—	1,100	—	46,0	—

Таблица 8. Материальный баланс установок замедленного коксования при работе на различном сырье

Данные З. И. Сюняева

Сырье	Плотность сырья ρ_{40}^{20}	Коксуемость сырья, % (масс.)	Выход, % (масс.)					Потери*, % (масс.)
			газ	бензин (н. к.—205 °С)	легкий газойль (205—350 °С)	тяжелый газойль (> 350 °С)	кокс	
Мазут	0,950	9,9	4,5	7,5	40,0	29,0	15,0	4,0
Полугудрон	0,965	12,6	6,0	12,0	30,0	26,0	22,0	4,0
Гудрон	0,991	16,0	7,0	16,0	26,0	23,0	24,0	4,0
Крекинг-остаток								
облегченный	1,012	20,0	7,5	7,0	17,0	32,0	32,0	4,5
утяжеленный	1,024	23,0	8,0	6,8	12,0	35,0	35,0	3,2

* Завышенные потери объясняются сбросом части дистиллята в атмосферу при пропаривании кокса и потерями дистиллята во время прогрева коксовых камер.

разложиться на более легкие фракции, ни образовать дополнительные смолисто-коксовые отложения на частицах теплоносителя и удаляется из зоны реакции в виде паров вместе с другими продуктами разложения. Поэтому по фракционному составу жидкие продукты непрерывного коксования, как правило, тяжелее, чем про-

Таблица 9. Качество жидких продуктов замедленного коксования

Данные А. И. Стехуна и соавт.

Показатели	Бензин		Легкий газойль из западносибирской нефти	Тяжелый газойль из западносибирской нефти
	из мангыш-лакской нефти	из западносибирской нефти		
Плотность ρ_{40}^{20}	0,720	0,736	0,867	0,918
Пределы выпаривания, °С	37—180	46—180	190—360	220—430
Бромное число, г Br ₂ /100 г	72,7	77,2	—	—
Содержание серы, % (масс.)	0,09	0,54	1,70	2,10
Октановое число (м. м.)	58	63	—	—
Цетановое число	—	—	45	—
Температура застывания, °С	—	—	—22	+10
Групповой состав, % (об.)				
парафино-нафтеновые	45,9	36,6	—	—
в том числе				
n-парафины	—	—	8,5	12,0
изопарафины	—	—	19,1	7,9
нафтенy и циклоолефины	—	—	29,9	25,8
ароматические	5,5	12,7	34,4	39,2
сернистые (тиофены)	—	—	2,0	3,1
олефины	48,6	50,7	—	—
смолы	—	—	6,1	6,8

дукты полупериодического и периодического коксования. Уточненный выход жидких продуктов и газа при непрерывном коксовании можно определить только опытным путем.

Качество продуктов коксования дано в табл. 9. Видно, что бензин, получаемый при замедленном коксовании, имеет невысокое октановое число, повышенное содержание непредельных и для сернистого сырья — серы. Наиболее рациональный путь его использования — глубокая гидроочистка с последующим каталитическим риформингом. Легкий газойль также нуждается в гидроочистке — как для снижения содержания серы, так и для удаления непредельных, после чего газойль можно использовать в качестве дизельного топлива. Тяжелый газойль может явиться сырьем или компонентом сырья для производства «игольчатого» кокса (при ограниченном содержании серы) или идти на каталитическую переработку (каталитический крекинг, гидрокрекинг).

ПИРОЛИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Пиролиз — наиболее жесткая форма термического крекинга нефтяного и газового сырья, осуществляемая обычно при 700—900 °С с целью получения углеводородного газа с высоким содержанием непредельных. Режим может быть направлен на получение максимального выхода этилена, пропилена или бутиленов и бутадиена. Наряду с газом образуется некоторое количество жидкого продукта — смолы, содержащей значительные количества моноциклических (бензол, толуол, ксилолы) и полициклических ароматических углеводородов (нафталин, антрацен). Долгое время, пока не был разработан процесс каталитического риформинга, пиролиз являлся практически единственным промышленным методом получения ароматических углеводородов из нефти.

В настоящее время целевым продуктом пиролиза является газ, богатый непредельными, из которых основная роль принадлежит этилену. О масштабах потребности химической промышленности в этилене и о росте спроса на него можно судить по следующим цифрам: в 1976 г. мировое производство этилена составляло 35 млн. т и предполагается, что в 1980 г. оно достигнет 52 млн. т*. Области использования этилена весьма разнообразны. Более 40% этилена расходуется на производство полиэтилена; значительную долю занимают производство этилового спирта и стирола (сырье для производства синтетического каучука).

Все большее значение приобретают и другие газообразные непредельные углеводороды. Например, в 1973—1977 гг. в странах Европейского Экономического Сообщества соотношение между

* Экспресс-информация ВИНТИ. Сер. Химия и переработка нефти, 1977, № 37, с. 25—27.

объемами производства этилена и пропилена составляло $\approx 1,8 : 1$. Пропилен используют для получения полипропилена, высокооктанового компонента бензина (алкилированием изобутана), жидких полимеров C_6-C_{12} , используемых в качестве топливных компонентов (полимербензин), моющих средств и др. Бутадиен (дивинил), используемый в производстве синтетического каучука, получают не только путем пиролиза жидких нефтепродуктов, но и каталитическим дегидрированием *n*-бутана. Однако в последние годы доля бутадиена, вырабатываемого пиролизом, возросла, так как экономически этот процесс более благоприятен.

Выход смолы пиролиза тем больше, чем тяжелее сырье.

Сырье для пиролиза весьма различно. Пиролизу подвергают газообразные углеводороды (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (низкооктановые бензины, керосино-газойлевые фракции, нефтяные остатки). Выбор сырья определяется в первую очередь целью пиролиза. Для производства этиленсодержащего газа пригоден любое сырье, но наибольший выход этилена дает этан. Для получения высокой концентрации пропилена в газе пиролиз этана непригоден, так как этан в основном дегидрируется до этилена. Соответственно, для получения высоких выходов бутадиена не используют ни этан, ни пропан.

При выборе сырья учитывают также его ресурсы, связанные с направлением и уровнем развития нефтеперерабатывающей и газовой промышленности данной страны. Известно, что в США потребление бензина наиболее значительно из-за большого парка легковых автомашин, поэтому преобладающим сырьем пиролиза в этой стране до 70-х годов являлись природные газы. В это же время в Советском Союзе и странах Западной Европы глубина переработки нефти была значительно ниже. Повышение требований к моторным качествам бензинов дало возможность использовать как сырье пиролиза и газовый бензин и низкооктановые бензины прямой гонки. Одновременно в качестве сырья использовали и газообразные углеводороды природных и заводских газов. Пиролиз газообразного сырья (особенно этана) дает более высокие выходы этилена, чем пиролиз жидкого сырья.

С середины 70-х годов в связи с повсеместным углублением переработки нефти и ростом цен на бензин возникает интерес к пиролизу более тяжелого сырья — керосино-газойлевых фракций, вакуумного газойля. Был также разработан пиролиз сырой нефти с использованием перегретого до 2000°C водяного пара в качестве теплоносителя.

Наиболее распространенная форма промышленного процесса — пиролиз в трубчатых печах. Совершенствование конструкций печей позволило расширить фракционный состав сырья, и к концу 70-х годов мощность единичных трубчатых установок промышленного пиролиза достигла 700 тыс. т этилена в год. Одновременно

Таблица 10. Типичный выход продуктов пиролиза различного сырья
Данные С. В. Зденека и др.

Показатели	Пиролиз газового сырья			Пиролиз жидкого сырья		
	этан	пропан	н-бу-тан	бензин	газойль	вакуумные газойли
Чистота сырья, %	95,2	98,2	97,0	—	—	—
Плотность ρ_4^{20}	—	—	—	0,713	0,832	0,870
Пределы выкипания, °C	—	—	—	32—171	232—327	300—538
Характеризующий фактор	—	—	—	12,3	12,0	12,2
Содержание ароматических углеводородов в сырье, % (масс.)	—	—	—	7	24	28
Выход, % (масс.)						
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
сухой газ	8,4	33,2	32,2	18,2*	16,2*	11,2*
ароматические C_6-C_8	1,7	5,0	103	13,0	12,6	16,9
бензин $C_5-204^\circ C$ (без ароматических)				9,0	8,0	
тяжелая смола ($>204^\circ C$)				6,0	19,0	21,0
непревращенное сырье	38,7	8,0	4,0	—	—	—
Степень превращения сырья за один пропуск, % (масс.)	60	92	96	Без рециркуляции		

* Плюс пропан.

возвращаются к не получившим вначале широкого распространения термоконтактным процессам пиролиза остаточного сырья и к пиролизу сырой нефти.

В табл. 10 и 11 представлен материальный баланс пиролиза различного сырья. Следует иметь в виду, что наряду с максимальной

Таблица 11. Выход продуктов пиролиза и пропускная способность по сырью для получения 300 тыс. т этилена в год

Показатели	Пиролиз этана	Пиролиз пропана	Пиролиз бензина	Пиролиз газойля
Выход продуктов, % (масс.) на сырье				
этилен	77,7	42,1	33,7	25,6
водород	5,4	1,5	1,1	1,1
сухой газ ($CH_4+C_2H_6$)	8,5	25,8	17,2	12,2
фракция C_3	—	22,1	15,5	10,5
фракция C_4	—	—	8,7	5,5
легкое масло (до $200^\circ C$)	—	—	18,2	24,6
тяжелое масло	—	—	5,6	20,5
Пропускная способность по сырью, тыс. т в год	390	710	890	1170

ными выходами этилена использование газообразного сырья позволяет работать с рециркуляцией, т. е. с возвратом непревращенного этана или пропана (после установки газоразделения) в зону реакции. Для жидкого сырья это неприменимо, так как смола пиролиза является высокоароматизированным продуктом глубокого превращения, частично совпадающим по фракционному составу с сырьем, и возврат ее на повторный пиролиз вызвал бы закоксовывание труб печи.

Теоретические основы процесса

Пиролизу присуще глубокое преобразование исходного сырья, приводящее к легким газообразным углеводородам, к ароматическим моно- и полициклическим углеводородам, а также к продуктам глубокого уплотнения (кокс и сажа*).

Если обратиться к графику изменения энергии Гиббса для некоторых углеводородов в зависимости от температуры (рис. 31), станет очевидно, что в области высоких температур наиболее стабильны олефины и ароматические углеводороды. Выше 790°C этилен становится стабильнее этана (прямые для этана и этилена пересекаются); при еще более высоких температурах ($>1120^{\circ}\text{C}$) наиболее стабилен ацетилен; таким образом, интервал $790-1120^{\circ}\text{C}$ является термодинамически возможным для получения этилена из этана. Аналогичные соображения для пиролиза пропана с целью получения этилена позволяют установить примерный температурный интервал от 660 до 930°C .

Реакции образования ароматических углеводородов при пиролизе весьма многообразны. В результате термической сополимеризации непредельных образуются циклоолефины, которые далее дегидрируются до ароматиче-

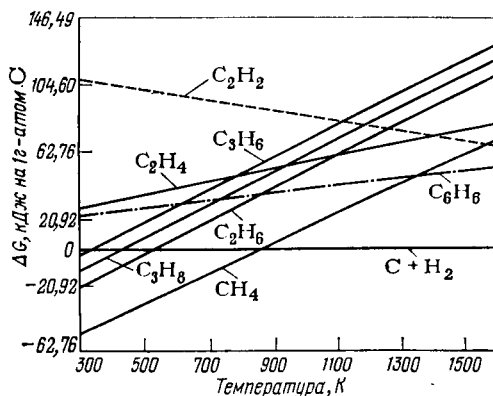
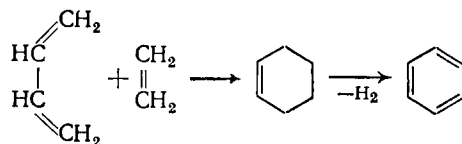


Рис. 31. Изменение энергии Гиббса для углеводородов в температурной области пиролиза.

* Сажа — углеродистое вещество, образующееся при глубоком термическом разложении или неполном горении углеводородов. В саже содержится от 90 до 99,5% углерода; сажа отличается тонкодисперсной структурой.

ских углеводородов. Так протекает, например, взаимодействие бутадиена и этилена с образованием бензола:



Эта и подобные ей реакции, относящиеся к так называемому диеновому синтезу, свойственны пиролизу и обуславливают ароматизированный состав смолы.

Результаты пиролиза оценивают по выходу целевого продукта, например этилена. Поскольку основными факторами пиролиза являются температура и длительность реакции, каждой температуре соответствует некоторое оптимальное время контакта — при котором выход целевого продукта максимален (рис. 32).

Сравнительные данные по пиролизу различного газообразного сырья показывают, что выход ароматических углеводородов наиболее высок при пиролизе олефинов; это подтверждает их роль в образовании ароматических углеводородов. Аналогичное явление можно наблюдать и при пиролизе бензинов, содержащих непредельные углеводороды.

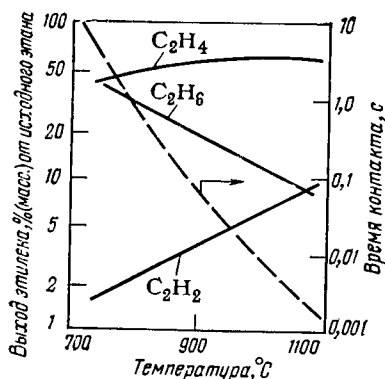


Рис. 32. Максимальный выход этилена при пиролизе этана в интервале 730—1100 °C.

Пунктир — кривая для времени контакта.

В табл. 12 представлены состав легкой части смолы при пиролизе бензина, получаемого замедленным коксованием, и (для сопоставления) концентрация ароматических углеводородов в смоле при пиролизе прямогонного бензина; данные получены при близких температурах и времени контакта (≈ 1 с). Бензин замедленного коксования имел следующий групповой состав: 61,6% (масс.) парафино-нафтяных углеводородов, 15,4% (масс.) ароматических и 23% (масс.) непредельных. Прямогонный бензин, естественно, не содержал непредельных и в основном состоял из парафино-нафтяных. Как видно из таблицы, наличие непредельных углеводородов

в бензине позволило увеличить выход ароматических углеводородов примерно на 7% (масс.) на исходное сырье. Однако это достигается за счет снижения газообразования и, следовательно, за счет уменьшения выхода целевых олефинов, что можно видеть

Таблица 12. Групповой состав и содержание ароматических углеводородов во фракции н. к. — 150 °С смолы пиролиза

Показатели	Пиролиз бензина замедленного коксования*				Пиролиз прямогонного бензина** при 780 °С	
	при 750 °С		при 800 °С		на смолу	на исходное сырье
	на смолу	на исходное сырье	на смолу	на исходное сырье		
Выход смолы, % (масс.)	—	34,3	—	37,6	—	22,0
Содержание, % (масс.)						
бензол	20,1	6,9	21,3	7,9	23,2	5,1
толуол	15,8	5,4	17,9	6,7	13,2	2,9
ксилолы и этилбензол	6,0	2,1	8,1	3,1	5,0	1,1
непредельные	6,9	2,4	0,8	0,3	Нет данных	
парафино-нафтеновые	3,0	1,0	0,1	—		

* Данные Н. Д. Александровой и Е. В. Смидович.

** Данные Т. Н. Мухиной и сотр.

по выходу смолы, который значительно больше при пиролизе бензина, получаемого замедленным коксованием.

Наличие ароматических углеводородов в сырье пиролиза снижает газообразование из-за высокой термической стабильности этих углеводородов, однако их состав может изменяться за счет термического деалкилирования, при углублении процесса.

В связи с переходом на пиролиз утяжеленного сырья представляет интерес установить, как би- и полициклические ароматические углеводороды, присущие керосино-газойлевым фракциям, в сырье влияют на процесс. Установлено, что эти углеводороды тормозят образование легких олефинов, причем тормозящее действие бициклических углеводородов слабее, чем для полициклических. При частичном удалении полициклических углеводородов повышается выход этилена и суммы газообразных олефинов. Тормозящее действие полициклических углеводородов может быть объяснено тем, что прочные би- и полифенильные радикалы присоединяют легкие свободные радикалы, образующиеся при распаде алифатических углеводородов, и обрывают цепи целевых реакций. В итоге выход этилена из утяжеленного дистиллятного сырья снижается, очевидно, не только за счет свойственных этому сырью реакций.

Энергия активации при процессах уплотнения ниже, чем при реакциях расщепления, поэтому пиролиз на олефины предпочтительно вести при высокой температуре и малом времени контакта. При завышении времени контакта образовавшиеся непредельные углеводороды тоже подвергаются реакциям уплотнения, что снижает выход целевых олефинов.

В соответствии с содержанием водорода в молекуле, наибольший выход газа (при минимальном коксообразовании) может дать

газообразное сырье — этан, пропан, *n*-бутан. Из жидкого сырья наибольший выход газа дает бензин парафинового основания, с пониженным концом кипения, о чем свидетельствуют данные табл. 10 (стр. 110).

Для каждого вида сырья существует оптимальное сочетание температуры и продолжительности пиролиза. Например, из рис. 32 видно, что максимальный выход этилена из этана соответствует температуре $\approx 1000^\circ\text{C}$ и времени контакта 0,01 с; при 900°C максимум выхода этилена соответствует времени контакта 0,08 с. Однако выбор температуры на промышленной установке определяется не только изложенными соображениями, но и аппаратным оформлением. Термоконтактный пиролиз можно осуществлять при более высоких температурах, а в трубчатых печах применение высоких температур (1000°C и более) затрудняется из-за необходимости подбора жароупорных материалов, забивания труб сажей и коксом, а также сохранением весьма малого времени контакта. Кроме того, имеет значение концентрация нежелательных компонентов в получаемом газе. Так, пиролиз углеводородного газа с получением этилена при $\approx 1000^\circ\text{C}$ сопровождается заметным образованием ацетилена; избежать этого можно при более мягком режиме.

«Этиленовому» режиму пиролиза соответствует пониженный выход пропилена, так как он при этом частично превращается в этилен. Наиболее мягкие «бутиленовый» и «бутилен-бутадиеновый» режимы из-за наименьшей термической стабильности этих углеводородов. На рис. 33 показана кинетика коксообразования при пиролизе различного газообразного сырья в одинаковых температурных условиях (815°C). Для проведения пиролиза жидкого сырья с целью получения этилена требуется более мягкий температурный режим, чем при пиролизе газов.

Для сравнительной характеристики режимов пиролиза жидкого сырья и термической стабильности этого сырья по сравнению с другим часто используют *фактор жесткости* f , предложенный Линденом

$$f = t\tau^{0,06} \quad (23)$$

где t — температура ($^\circ\text{C}$), а τ — время контакта (с). На рис. 34 показано изменение химического состава газов пиролиза в зависимости от фактора жесткости для нескольких нефтяных и газоконденсатных фракций, элементный состав которых отвечает соотношению C : H от 5,2 : 1 до 7,25 : 1. График свидетельствует о том, что эти фракции были близки по составу, так как точки для разных фракций ложились на общие кривые, и что выход этилена максимален при факторе жесткости от 800 до 830.

Иногда фактор жесткости заменяют другими показателями — используют атомное отношение H : C в жидких продуктах пироли-

за (C_5 и выше). Чем более жестким принят режим, тем, естественно, ниже это соотношение. Оно зависит и от качества сырья, а для данного сырья позволяет также сопоставлять эффективность конструкций трубчатых печей. Например, при пиролизе бензина в обычных печах на жестком режиме имеем $H:C=1:1$, а в печах

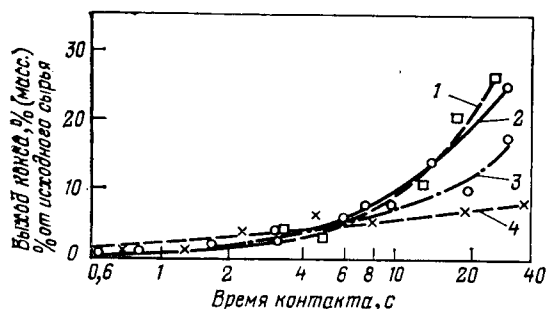


Рис. 33. Кинетика коксообразования при пиролизе различного газообразного сырья:

1 — этилен; 2 — пропилен; 3 — пропан; 4 — этан.

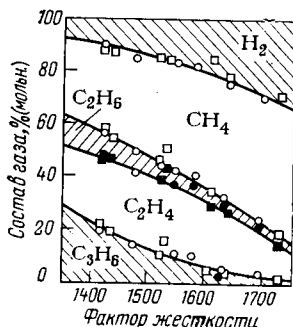


Рис. 34. Изменение химического состава газов, образующихся при пиролизе газоконденсатных и нефтяных фракций при $\approx 0,1$ МПа, в зависимости от фактора жесткости.

типа «миллисеконд» $H:C=1,16:1$, что соответствует выходу этилена (с рециркуляцией этана) до 35,3% (масс.).

При пиролизе газойлей хорошим критерием для определения максимального выхода этилена при жестком режиме служит *индекс корреляции*, характеризующий степень ароматичности сырья. Между индексом корреляции и максимальным выходом этилена существует линейная зависимость.

Значительное газообразование при пиролизе жидкого сырья и образование более легких, чем сырье, компонентов при пиролизе газообразного сырья вызывают большое 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 приходится 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 показателей процесса практикуется подача в печь вместе с сырьем перегретого водяного пара, снижающего парциальное давление паров продуктов пиролиза и препятствующего реакциям уплотнения. На рис. 35 представлены кривые выхода

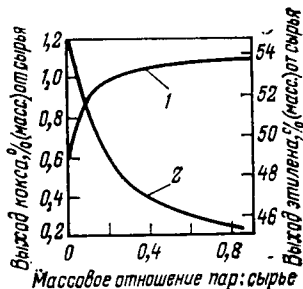


Рис. 35. Изменение выхода этилена (1) и кокса (2) при пиролизе пропана в зависимости от разбавления сырья водяным паром.

Данные К. Е. Масальского и В. М. Годика.

этилена и кокса при пиролизе пропана в зависимости от разбавления пропана водяным паром. Обе кривые показывают, что разбавление водяным паром весьма эффективно до его расхода 20% (масс.) на сырье. С утяжелением сырья необходимый расход водяного пара возрастает: если при пиролизе углеводородных газов расход пара равен 10—20%, то при пиролизе бензинов требуется 25—50% пара (в зависимости от фракционного и химического состава бензина). При переходе к керосино-газойлевым фракциям расход пара возрастает примерно до 100%.

На материальный баланс пиролиза благоприятно влияет легкий газообразный разбавитель, поэтому было предложено проводить процесс в присутствии водорода. Он не только является разба-

вителем — при увеличении концентрации он активно взаимодействует с компонентами реакционной смеси, что объясняется смещением равновесия в сторону соединений, богатых водородом. Достоинство водорода как разбавителя — повышение выхода этилена, снижение выхода ацетилена, тяжелой части смолы и кокса; недостатки процесса — увеличение объема газа и снижение выхода пропилена.

Промышленное оформление процесса

Основные трудности, связанные с промышленным оформлением пиролиза, такие:

- 1) необходимость четкого регулирования продолжительности реакции, которая при высоких температурах составляет обычно доли секунды;
- 2) отложение кокса и сажи в реакционной зоне и при быстром охлаждении газа пиролиза (в «закалочном» аппарате);
- 3) необходимость применения жароупорных материалов;
- 4) ограничение 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 (иногда 8—10) печей.

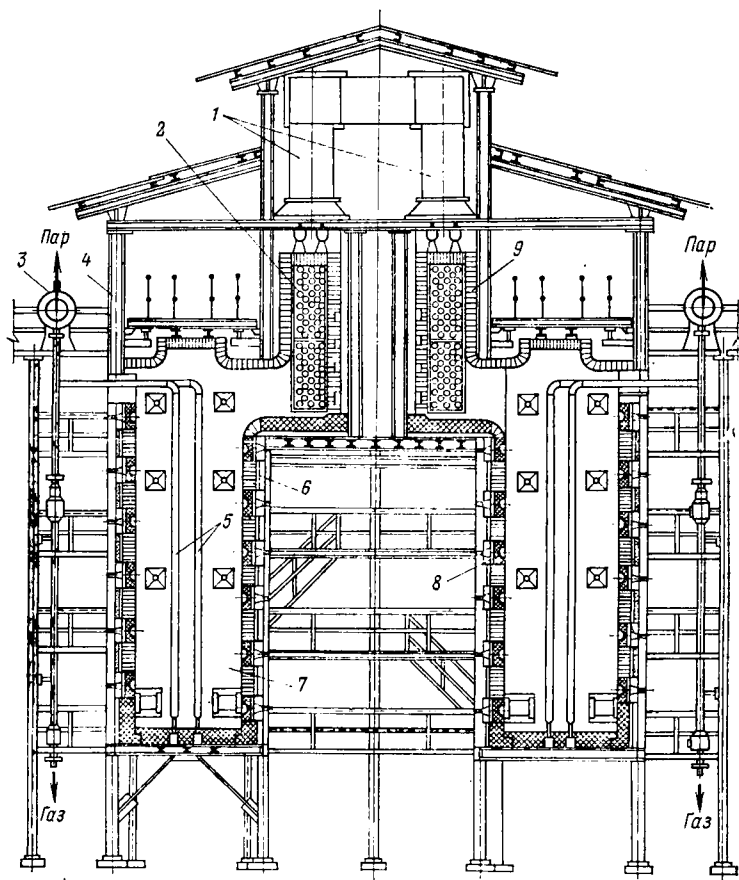


Рис. 36. Печь конструкции ВНИПинетфь для высокотемпературного пиролиза:

1 — газоходы; 2 — конвекционная камера и пароперегреватель; 3 — «закалочно»-испарительные аппараты и паросборники; 4 — каркас; 5 — реакционный змеевик; 6 — металлический кожух и термозоляция; 7 — радиантная камера; 8 — горелки; 9 — подвесные стены из шамотного кирпича.

Совершенствование конструкций трубчатых печей за последние годы позволило снизить время контакта с 2 до 0,25—0,40 с и повысить температуру до 840—870 °С.

Для увеличения относительной поверхности труб (поверхность, приходящаяся на единицу реакционного объема) печи делают многоточными — с 4—6 параллельными потоками. Объем реакцион-

ного змеевика должен обеспечить завершение реакции за короткий промежуток времени. Это достигается интенсивным и в то же время строго равномерным обогревом труб змеевика путем использования печей с панельными горелками и одно- или двухрядным экраном двухстороннего облучения.

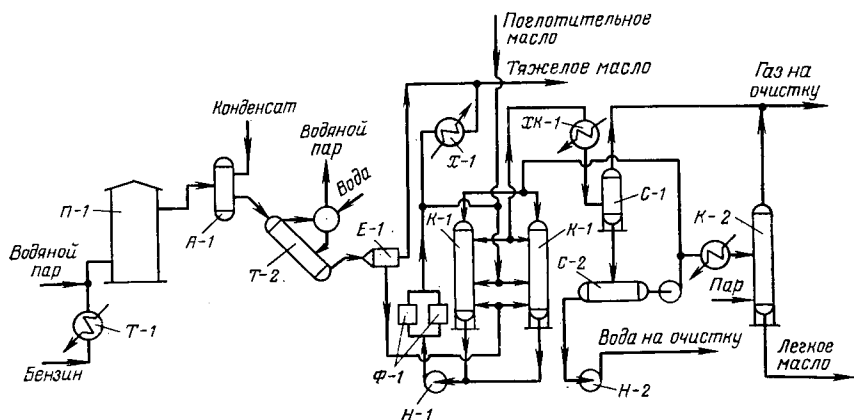


Рис. 37. Схема установки пиролиза бензина:

Т-1 — паровой подогреватель; *П-1* — печь; *А-1* — «закалочный» аппарат; *Т-2* — котел-утилизатор (закально-испарительный агрегат); *Е-1* — аппарат масляной промывки; *К-1* — колонны; *Ф-1* — фильтры; *Х-1* — холодильник; *ХК-1* — конденсатор-холодильник; *С-1* — сепаратор; *С-2* — отстойник; *К-2* — отпарная колонна.

Трубы в современных печах пиролиза по преимуществу вертикальные, что обеспечивает компактность печи. Печной блок из двух таких печей конструкции ВНИПинефть, предназначенных для пиролиза бензина и имеющих общую дымовую трубу, изображен на рис. 36. Каждая печь имеет четырехпоточный змеевик диаметром 102 мм; производительность двойной печи 14—16 т сырья в час. Теплонапряженность труб составляет в среднем 222 тыс. кДж на 1 м² в час, что обеспечивает максимальную температуру стенки змеевика 988°C и допустимо для труб из стали Х25Н20. Смесь сырья и 50—70% водяного пара проходит часть труб конвекционной секции, размещенной на верху печи. В этой секции сырье должно только нагреваться (или нагреваться и испаряться); это соответствует температуре на выходе из секции ≈ 600°C.

Необходимая эффективность процесса достигается, как сказано выше, при сочетании высокой температуры с малым временем контакта. Применительно к трубчатым реакционным печам это соответствует 840—860°C и 0,3—0,5 с.

Требуемую глубину превращения сырья можно достигнуть только при высокой теплонапряженности поверхности радиантных труб; эта величина для некоторых печей достигает 335—378 кДж/(м²·ч) (80—90 тыс. ккал на 1 м² в час). Интенсивность

теплопередачи от внутренней поверхности стенок труб к сырью определяется скоростью сырьевого потока, поэтому многопоточные змеевики пиролизных печей изготовляют из труб уменьшенного диаметра, чтобы увеличить соотношение их поверхности и объема потока сырья. Возможность повышения скорости паров ограничена гидравлическим сопротивлением в трубах и, следовательно, повышением абсолютного давления в зоне реакции, препятствующего процессу. Иногда используют змеевики с переменным сечением, увеличивающимся к выходу, что снижает гидравлическое сопротивление реакционной секции.

На рис. 37 представлена схема установки для пиролиза бензина (схема пиролиза газообразного сырья отличается тем, что водная промывка газов пиролиза заменена масляной и имеется первичная ректификация). Сырье подают насосом при 1—1,2 МПа в паровой подогреватель *T-1*, где оно нагревается до 100 °С; затем сырье смешивают с водяным паром и двумя потоками подают в коллекторы, где поток разветвляется на четыре в каждом коллекторе. Пройдя часть труб конвекционной секции печи *П-1*, смесь паров бензина и водяного пара поступает в трубы реакционного змеевика. Газ выводят из печи при 840—850 °С и во избежание пиролитического уплотнения непредельных углеводородов подвергают быстрому охлаждению в «закалочном» аппарате *A-1*. Он представляет собой конденсатор смешения, куда подают водный конденсат. За счет теплоты испарения конденсата температура газа пиролиза снижается до 700 °С. Охлаждение на 140—150 °С достаточно, чтобы за несколько секунд пребывания газа на участке от «закалочного» аппарата до котла-утилизатора *T-2* прекратить реакции пиролиза. Последующее снижение температуры происходит в закаочно-испарительном агрегате (котел-утилизатор), где тепло газов пиролиза используется для производства водяного пара высокого давления.

Газ, охлажденный примерно до 400 °С, проходит еще одну ступень охлаждения в аппарате *E-1*, куда подают тяжелое поглощающее масло. Описанная система охлаждения входит в печной агрегат, включающий также теплообменник и печь. После аппарата *E-1* все газовые потоки объединяют в общий коллектор, и дальше система отделения смолы от газа общая для всех агрегатов.

Паро-газовую смесь направляют в две параллельно работающие колонны *K-1*. В нижней части колонн поток отмывают от сажи и кокса тяжелым поглотительным маслом; верх колонн орошается легким поглотительным маслом. В нижней части колонн конденсируется наиболее тяжелая часть смолы, которую откачивают насосом *H-1* через фильтры *Ф-1* и после охлаждения в холодильнике *X-1* направляют в аппарат *E-1* и в низ колонн *K-1* в качестве тяжелого поглотительного масла, а балансовое количество выводят.

Облегченная паро-газовая смесь с верха колонн *K-1* проходит конденсатор-холодильник *ХК-1* и, охладившись до 30—35 °С, раз-

деляется в сепараторе *C-1* на газ пиролиза, направляемый на компрессию и далее на газоразделение, и обводненный конденсат легкого масла, которое отделяют от воды в отстойнике *C-2*. Легкое масло частично подают на верх колонн *K-1*, а балансовое количество после отпаривания в колонне *K-2* откачивают с установки.

Для переработки тяжелого дистиллятного сырья (вакуумный газойль) требуются более мягкий режим пиролиза и специальные меры, направленные на увеличение пробега печи. Так, в практику эксплуатации промышленных установок введена поочередная очистка от кокса одного или нескольких змеевиков печи: из них на несколько часов удаляют сырье и газифицируют образовавшийся кокс водяным паром. При этом достигнута продолжительность пробега 6 мес.

Типичный выход продуктов, полученный пиролизом атмосферного и вакуумного газойлей, в сопоставлении с материальным балансом пиролиза бензина представлен в табл. 10 (стр. 110). Эти данные свидетельствуют о значительном снижении выхода этилена с утяжелением сырья; однако выходы пропилена при низкой жесткости режима сопоставимы, а выходы бутадиена даже несколько выше. Естественно, что с утяжелением сырья выход смолы возрастает.

Глубина превращения сырья при пиролизе и выход целевых продуктов определяются не только температурой и парциальным давлением углеводородных паров на выходе из реакционного змеевика печи, но и профилем температур по длине этого змеевика (при фиксированной температуре на выходе). Профили температур могут иметь вид, изображенный на рис. 38. Выпуклая кривая 1 соответствует быстрому нагреву сырья в начале змеевика до температуры реакции и постоянной температуре при весьма коротком времени, соответствующем максимальному выходу этилена. Однако такой (оптимальный и легко поддающийся оптимизации) ход температур ограничен из-за возможности перегрева труб. При вогнутой кривой 2, т. е. при медленном начальном нагреве, возрастают выходы пропилена и бутиленов за счет некоторого снижения выхода этилена. Кривая 3 иллюстрирует промежуточный случай, соответствующий равномерному нагреву по длине реакционного змеевика.

Для пиролиза помимо печных агрегатов используют реакторы с псевдооживленным слоем инертного твердого теплоносителя (обычно коксовые гранулы) и с движущимся слоем крупногранулированного теплоносителя. Такое аппаратное оформление предназначено для тяжелого остаточного сырья, которое невозможно пиролизовать в трубчатых печах из-за высокого выхода кокса.

Схема реакторного блока подобна схеме непрерывного коксования с порошкообразным коксом-теплоносителем. Спецификой пиро-

лиза является необходимость сохранить малое время контакта сырья с теплоносителем. Этого можно достигнуть снижением высоты слоя и (или) укрупнением размера частиц теплоносителя, что позволяет увеличить скорость паро-газовой смеси над слоем. Явление перемешивания газовой фазы, свойственное системам с псевдооживленным слоем, может затруднить регулирование времени контакта, а при завышении этого времени усилятся реакции уплотнения и снизится выход целевых олефинов. В качестве теплоносителя используют кокс с частицами 0,1—1,5 мм; температура в реакционной зоне 720—770 °С, время реакции 1,2—3,1 с, расход пара 60—260 % на сырье.

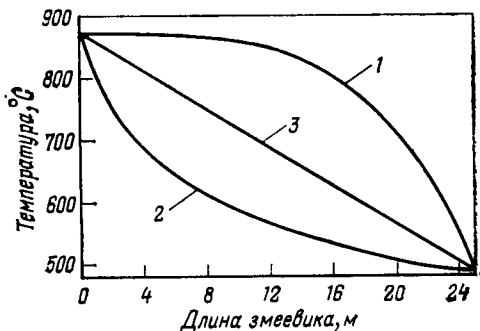


Рис. 38. Профили температур по длине реакционного змеевика пиролизной печи:
1 — быстрое нагревание сырья до температуры реакции; 2 — медленное нагревание; 3 — промежуточный случай.

При пиролизе высокосернистого вакуумного гудрона [плотность 1030 кг/м³, содержание серы 5,5% (масс.), коксуемость 14,5% (масс.)] было получено (в % масс.)*:

Газ	40,0
в том числе	
этилен	14,4
пропилен	7,6
бутадиен	3,0
Фракция C ₅ —200 °С	7,7
Остаток >200 °С	41,3
Кокс	11,0

К концу 70-х годов термодетактный пиролиз проводили только в масштабе пилотных и единичных опытно-промышленных установок.

Предложен также пиролиз нефти в потоке газового теплоносителя. Процесс ведут, распыляя нефть в потоке пара, перегретого до 2000 °С. Время пребывания сырья при этой температуре составляет ≈ 0,02 с. Пиролиз нефти дает примерно 33% (масс.) этилена, 4,4% (масс.) пропилена, 3% (масс.) бутадиена и 14,3% (масс.) ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы); остальное — жидкие продукты (смола) и сухой газ.

* Данные А. Гамбро и соавт.

Качество и использование жидких продуктов пиролиза

Об использовании газа пиролиза говорилось ранее (стр. 109). Выход жидких продуктов в основном зависит от качества сырья. Ниже приводится средний выход жидких продуктов пиролиза различного сырья (% масс.):

Из этана	2—3
» пропана	7—10
» <i>n</i> -бутана	8—12
» пропан-пропиленовой фракции	12—15
» бензиновых фракций	20—30
» керосино-газойлевых фракций	40—50

Из этих данных видно, что при пиролизе керосино-газойлевых фракций около половины сырья превращается в жидкие продукты, поэтому только рациональное и полное их использование обеспечит рентабельность установок пиролиза.

Качество жидких продуктов зависит и от сырья и от жесткости режима. Фракционный состав жидких продуктов изменяется с утяжелением исходного сырья. Например, при жестком режиме (860—870 °C, 0,3 с, 50% водяного пара) бензиновая фракция 44—155 °C дает 23% (масс.) смолы, содержащей 17,4% углеводов C_{10} и выше. В то же время при пиролизе керосино-газойлевой фракции также при жестком режиме (800—840 °C, 0,5—0,8 с, 100% водяного пара) образуется 41% жидких продуктов с 60,5% углеводов C_{10} и выше*.

После перегонки жидких продуктов с установки уходят четыре фракции: C_5 (до 70 °C), 70—130 °C (бензольно-толуольная), 130—190 °C (C_8 — C_9) и >190 °C (тяжелая смола). Фракция C_5 более чем наполовину представлена непредельными; из них примерно 50% приходится на циклопентадиен и изопрен. Циклопентадиен — весьма реакционноспособный углеводород, используемый в ряде синтезов (получение пестицидов, пластификаторов и т.д.). Изопрен — исходное сырье для производства синтетического каучука.

Фракцию 70—130 °C подвергают гидрированию (для насыщения непредельных углеводородов), экстракции или адсорбции (для выделения бензола и толуола) и последующему разделению ректификацией. Потребность в бензоле все возрастает, поэтому для увеличения его выхода толуол иногда подвергают дегидроалкилированию.

Фракция 130—190 °C содержит некоторое количество ксилолов и этилбензола (10—12% масс.), но главными ее компонентами яв-

* Данные Г. Ф. Лесохиной, Т. Н. Мухиной и В. А. Ходаковской.

ляются стирол (до 40%) и другие алкенилароматические углеводороды, а также инден и дициклопентадиен. Благодаря своей высокой химической активности фракция может быть использована для производства полимерных смол, применяемых в шинной и лакокрасочной промышленности. Из тяжелой части смолы на некоторых заводах отгоняют фракцию 190—230 °С с целью выделения нафталина. Тяжелая часть смолы содержит смолисто-асфальтовые компоненты; она используется как сырье для производства сажи или беззольного кокса.

Для жидких продуктов пиролиза характерна высокая концентрация ароматических углеводородов. В легких фракциях присутствуют преимущественно бензол и толуол и в меньших концентрациях углеводороды C_8 , так как бензол наиболее термически стабилен. Так, во фракции, выкипающей до 190 °С (образовавшейся при пиролизе бензина в жестком режиме), обнаружено 33,6% бензола, 22% толуола и 11% ксилолов и этилбензола (в сумме). При этом в более тяжелых фракциях преобладают нафталин и метилнафталины, также отличающиеся высокой термической стабильностью.

Другой существенный компонент жидких продуктов — непредельные углеводороды (олефины, циклоолефины и диены). Диены, как известно, весьма нестабильны и способны полимеризоваться и

Таблица 13. Качество жидких продуктов пиролиза

Данные Г. Ф. Лесохиной и соавт.

Показатели	Пиролиз бензина	Пиролиз керосино-газойлевой фракции
Плотность ρ_4^{20}	0,850—0,885	0,930—0,960
Иодное число, г $I_2/100$ г	70—85	70—86
Фракционный состав, % (масс.)		
н. к. — 70 °С	12,0	5,0
70 — 130 °С	50,0	21,5
130 — 190 °С	19,1	17,5
190 — 250 °С	5,5	18,2
> 250 °С	13,4	37,8
> 350 °С	4,3	—
> 450 °С	—	12,8
Элементный состав, % (масс.)		
С	89—90	90,8
Н	10—11	8,7
С	0,1	0,56—0,60
Содержание ароматических углеводородов*, % (масс.) на смолу		
бензол	27,5 (6,3)	10,9 (4,5)
толуол	18,3 (4,2)	7,9 (3,2)
ксилолы и этилбензол	9,2 (2,1)	3,8 (1,6)
Выход жидких продуктов, % (масс.) на сырье пиролиза	23,0	41,0

* В скобках приведены данные в % (масс.) на исходное сырье.

окисляться на воздухе. Содержание остальных углеводов невелико, что подтверждается и 100%-ной сульфуремостью жидких продуктов.

В табл. 13 приведены некоторые свойства жидких продуктов, получаемых пиролизом бензина (смесь 75% прямогонного и 25% рафината) и керосино-газойлевой фракции.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М., Химия, 1970. 224 с.

Товарные нефтепродукты. Свойства и применение. Справочник/Под ред. В. М. Школьников. М., Химия, 1978. 472 с.

Сюняев З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М., Химия, 1973. 296 с.

Гюльмисарян Т. Г., Гилязетдинов Л. П. Сырье для производства углеродных печных саж. М., Химия, 1965. 160 с.

Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. М., Химия, 1973. Ч. I, 448 с.

Лесохина Г. Ф., Мухина Т. Н., Ходаковская В. А. Состав и переработка жидких продуктов пиролиза на отечественных установках. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 88 с.

РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ГЛАВА V

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Каталитический крекинг на алюмосиликатных катализаторах является одним из наиболее распространенных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности и способствует значительному углублению переработки нефти. Доля каталитического крекинга в общем объеме перерабатываемой нефти в некоторых странах весьма значительна. Так, к началу 1976 г. доля сырья, перерабатываемого на заводах США, в процентах к нефти, перегоняемой на установках АТ, составляла 36,2%.

В Советском Союзе первая опытно-промышленная установка каталитического крекинга была освоена в 1946 г. Этому предшествовали исследования, проведенные в ГрозНИИ еще в конце 30-х годов. Значительный вклад в разработку этого процесса внесли также коллективы ученых ВНИИ НП (Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности) и Института нефтехимических процессов (ИНХП) АН АзССР. К концу 70-х годов наша страна располагала значительным числом установок каталитического крекинга, сооруженных в самых различных районах и работающих на высокоэффективных цеолитсодержащих катализаторах.

Целевым назначением процесса является получение высококачественного бензина с октановым числом (в чистом виде) 90—92 по исследовательскому методу. При каталитическом крекинге образуется значительное количество газа, богатого бутан-бутиленовой фракцией (сырье для производства высокооктанового компонента бензина — алкилата). Установки каталитического крекинга являются также поставщиком сырья для химической промышленности: из газойлей каталитического крекинга получают сажевое сырье и нафталин; тяжелый газойль может служить сырьем для производства высококачественного «игольчатого» кокса.

Идея применения катализаторов для осуществления крекинга в более мягких температурных условиях, чем чисто термическим путем, возникла давно. Широко известны работы акад. Н. Д. Зелинского, который в качестве катализатора применял хлорид алюминия; на основе этих работ еще в 1919—1920 гг. была создана опытная установка по получению бензина. Хлорид алюминия был весьма активен и позволял проводить крекинг при очень мягком температурном режиме — примерно 200 °С. Однако процесс сопровождался большими потерями катализатора вследствие образования его комплексных соединений с углеводородами; кроме того, процесс характеризовался длительным временем реакции,

трудностью осуществления контакта сырья с катализатором и периодичностью. Указанные недостатки явились препятствием для создания промышленного процесса крекинга на хлориде алюминия.

Промышленный каталитический крекинг, достигший современного уровня развития, основан на использовании алюмосиликатных катализаторов.

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА

К числу естественных алюмосиликатов относятся глины. Каталитическое действие глин на углеводороды нефти было изучено еще в начале этого столетия. Так, Л. Г. Гурвич открыл явление полимеризации ненасыщенных углеводородов на флоридине. Значительные исследования полимеризации и распада непредельных в присутствии флорида были проведены С. В. Лебедевым в 20—30-х годах, однако промышленная разработка крекинга на алюмосиликатных катализаторах была осуществлена несколько позднее (в 1936 г.).

Алюмосиликатные катализаторы, как природные, так и синтетические, являются высокопористыми веществами с удельной поверхностью от 100 до 600 м²/г.

В первые годы развития промышленного каталитического крекинга в качестве катализаторов использовали природные активные глины типа монтмориллонита (минерал состава $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и некоторые другие модификации, например каолин. Эти глины различались соотношением количеств оксида кремния (SiO_2) и оксида алюминия (Al_2O_3).

Для удаления загрязнений с поверхности природных катализаторов их обрабатывали серной кислотой. В результате такого активирования из природного алюмосиликата удаляются натрий, калий, кальций и железо, являющиеся нежелательными компонентами (например, присутствие железа вызывает глубокое дегидрирование сырья, сопровождающееся образованием водорода и повышенными коксоотложениями на катализаторе).

Возможность получать алюмосиликатные катализаторы заданных химического состава и структуры привело к тому, что уже в середине 50-х годов большая часть промышленных установок работала на синтетических катализаторах. Современные алюмосиликатные катализаторы, как правило, синтетические.

Синтетические катализаторы имеют аморфную структуру. Их получают взаимодействием растворов жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. При смешении растворов образуется гидрозоль алюмосиликата натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 21\text{SiO}_2$, который затем переходит в форму гидрогеля. При этом в исходный раствор сульфата алюминия добавляют серную кислоту, что позволяет регулировать pH смеси и соответственно скорость коагуляции.

Скорость коагуляции значительно влияет на структуру образующегося алюмосиликагеля. На большинстве современных установок применяют микросферический катализатор; размер основной массы частиц от 0,2 до 1,5 нм*. Сферическая форма способствует меньшему истиранию катализатора и снижает эрозию аппаратов реакторного блока, где циркулирует катализатор.

Для получения сферических частиц смесь исходных реагентов распыляют воздухом в слое формовочного масла (обычно трансформаторного). Затем полученные микросферы подвергают термообработке, активированию и промывают. В результате термообработки частицы гидрогеля уменьшаются за счет уплотнения вещества и выделения интермицеллярной жидкости (процесс синерезиса). Сущностью активирования алюмосиликатных частиц является обработка слабым раствором сульфата алюминия с целью замены ионов натрия, снижающих активность катализатора, на ионы алюминия. После активирования и водной промывки гранулы подвергают сушке в потоке дымовых газов; в результате содержание влаги в катализаторе снижается с 90—92 до 8—10%, а объем частиц сокращается в 7—8 раз. Завершающая стадия — прокаливание катализатора при 700—750 °С. Прокаливание сообщает катализатору термическую стабильность и механическую прочность. После прокаливания средняя влажность катализатора не превышает 0,8—1,0%.

Синтез катализаторов позволяет путем подбора рецептуры и технологического режима их изготовления получать катализаторы с заранее заданными свойствами.

По удельной поверхности катализатора еще нельзя судить о его активности. Установлено, что эта активность определяется наличием на поверхности катализатора активных кислотных центров, в состав которых входят атомы алюминия. С повышением кислотности активность катализатора возрастает. Соответствие кислотных свойств катализатора и его активности подтверждается, в частности, тем, что при нанесении на катализатор щелочных металлов или азотистых оснований его активность падает. Наиболее типичные аморфные синтетические катализаторы содержат от 13 до 25% оксида алюминия. Повышенное содержание оксида алюминия увеличивает активность катализатора и делает его менее чувствительным к высокой температуре и водяному пару.

Решающее значение в развитии промышленного каталитического крекинга сыграло внедрение катализаторов нового типа — на основе цеолитов. Это позволило резко увеличить выход бензина и сыграло огромную роль в совершенствовании каталитического крекинга.

* 1 нм (нанометр) = 10^{-9} м

1 мкм (микрометр, микрон) = 10^{-6} м

Природные цеолиты — это минералы, представляющие собой водные растворы алюмосиликатов кальция, натрия и других металлов. Так, в минерале морденит содержатся Ca, Na, Al и Si. Цеолитам присущи кристаллическая структура и однородность размеров входных пор. Внутренняя структура цеолитов характеризуется наличием больших полостей, сообщающихся между собой относительно малыми «окнами». При удалении влаги из цеолитов эти полости образуют большую внутреннюю поверхность.

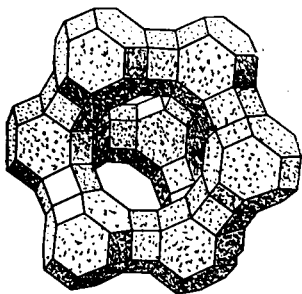


Рис. 39. Структура из кубооктаэдров фожазита (аналог синтетических цеолитов типа Y).

В 60-х годах была разработана технология синтетических, высококремнеземных цеолитов (с мольным отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 4 : 1 до 10 : 1) для каталитических процессов, в частности для каталитического крекинга.

Для каталитического крекинга оптимальны синтетические цеолиты типов X и Y, являющиеся аналогами природного алюмосиликата — фожазита. Наличие полостей, соединенных между собой окнами строго определенного диаметра (рис. 39), позволяет проникать через окна только молекулам определенного размера. Синтетические цеолиты типа X имеют мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 2,3 : 1 до 3 : 1 и размер пор 0,8—1,3 нм для цеолитов типа Y эти величины составляют соответственно $(4 \div 4,5) : 1$ и 0,8—0,9 нм. Объем внутренних пор этих катализаторов превышает 50% от общего объема частиц. Большой диаметр входных окон облегчает диффузию паров сырья к активной поверхности катализатора и удаление продуктов реакции из частиц катализатора.

Натриевая форма синтетических цеолитов каталитически наименее активна. Более активны двухвалентные катионные формы — кальциевая, марганцевая, но наиболее высокую активность цеолитовым катализаторам придают редкоземельные элементы — лантан, празеодим, самарий. Натрий путем ионного обмена может быть заменен на любой другой металл. Ионный обмен сопровождается включением соответствующего металла в кристаллическую решетку цеолита. В большинстве случаев используются частично декатионированные цеолиты (так называемая кислотная форма).

Чистые цеолиты дороги и чрезмерно активны, поэтому практикуется вводить 3—15% цеолита в аморфный алюмосиликат в процессе приготовления катализатора. Для создания оптимальных условий работы кристаллический цеолитовый компонент распределяют в виде тонко диспергированных кристаллов (менее 10 мкм) в алюмосиликатной матрице. Вещество матрицы окружает кристаллы цеолита, изолируя их друг от друга и способствуя отводу

тепла от менее термически стабильных цеолитов. Однако алюмосиликатная матрица не является инертной, и был обнаружен синергетический* эффект матрицы, т. е. повышенные стабильность и активность цеолитсодержащего катализатора по сравнению с чистым цеолитом. Позднее было признано, что активный характер алюмосиликатной матрицы снижает селективность цеолитсодержащих катализаторов, и в качестве матрицы была рекомендована инертная форма оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

В Советском Союзе имеется несколько марок цеолитсодержащих катализаторов, разработанных на основе цеолитов типа X и Y. Это шариковые катализаторы АШНЦ-3, АШНЦ-4, ЦЕОКАР-2 и др. Как в СССР, так и за рубежом особое внимание уделяется высокремнеземным цеолитам типа Y, содержащим редкоземельные элементы (РЗЭ).

Требования, предъявляемые к промышленным катализаторам крекинга, могут быть сформулированы следующим образом:

1) активность, способная сохраняться достаточно продолжительное время при эксплуатации установки (стабильность активности);

2) селективность, т. е. способность давать максимальный выход целевого продукта (в данном случае бензина);

3) термическая стабильность, поскольку катализатор подвергается регенерации при высоких температурах;

4) механическая прочность, так как катализатор непрерывно перемещается в системе реакторного блока, испытывая истирание и удары о твердую поверхность;

5) стойкость к отравлению сернистыми, азотистыми и металлоорганическими соединениями, содержащимися в сырье.

Активность катализатора — важнейшее его свойство. Поскольку целевым продуктом каталитического крекинга является бензин, активность катализатора характеризуют выходом бензина. В Советском Союзе активность катализатора выражают через *индекс активности*. Под индексом активности понимают выход бензина (в % масс.) при каталитическом крекинге эталонного сырья на стандартной установке в условиях стандартного режима**. В зарубежной практике существует несколько методов характеристики активности катализатора, но принципы определения этих характеристик близки между собой.

Четкой классификации катализаторов по индексу активности не существует, но принято считать высокоактивными катализаторы с индексом активности более 45; среднеактивные катализаторы

* Синергизм — в данном случае повышенная активность цеолитсодержащего катализатора, превышающая активность чистого цеолита.

** Для определения индекса активности цеолитсодержащих катализаторов режим испытания изменен: значительно увеличена объемная скорость подачи сырья и несколько повышена температура.

имеют индекс активности около 35, а малоактивные — менее 35. При эксплуатации установки каталитического крекинга важно, чтобы катализатор имел постоянную активность. Снижение активности вызвано, главным образом, воздействием дезактивирующих компонентов сырья (металлы, сера), истиранием частиц катализатора, воздействием водяного пара, а иногда местным перегревом катализатора в зоне регенерации.

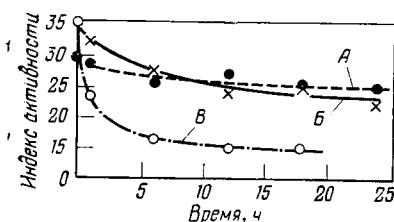


Рис. 40. Падение активности алюмосиликатных катализаторов после их обработки водяным паром при 750 °C.

Данные Э. И. Рабинович.

Для поддержания рабочей активности катализатора (*равновесная активность*) на постоянном уровне необходимо периодически или непрерывно выводить из реакторного блока небольшую часть катализатора и восполнять ее свежим.

Свойство катализатора сохранять активность во время эксплуатации называется *стабильностью*. При хорошей стабильности расход свежего катализатора не должен превышать 0,05—0,10% от сырья.

Для характеристики стабильности катализатора определяют его индекс активности на стандартной установке, упомянутой выше, после 6-часовой обработки катализатора водяным паром при 750 °C. Полученный при этом индекс активности называют *индексом стабильности*.

Индекс активности для кристаллических цеолитсодержащих катализаторов равен ≈ 50 . Индекс активности аморфных алюмосиликатных катализаторов обычно не превышает 32—35.

На рис. 40 представлены кривые изменения индекса активности для трех образцов (А, В и В) аморфного алюмосиликатного катализатора. Видно, что наилучшей стабильностью обладает образец А: при пониженном по сравнению с другими образцами исходном индексе активности этот образец сохраняет индекс активности почти постоянным в течение 25 ч. Удовлетворительно ведет себя образец В, а стабильность образца В ничтожна. Видно также, что за первые 6 ч обработки паром активность катализатора изменяется достаточно заметно.

Большое значение для оценки катализатора имеет его селективность (избирательность), т. е. относительный выход целевого продукта. Селективность алюмосиликатного катализатора крекинга определяют обычно как отношение выхода бензина к общей глубине превращения сырья. В табл. 14 сопоставлены результаты крекинга керосино-газойлевой фракции на аморфном алюмосиликатном катализаторе, на промышленном цеолитсодержащем катализаторе Цеокар-2 и на цеолите LaY. Данные таблицы свидетельствуют о высокой активности катализатора LaY при мягком режи-

Таблица 14. Результаты крекинга керосино-газойлевой фракции озексуатской нефти на различных катализаторах

Данные Т. М. Гайрбекова и соавт.

Показатели	Аморфный алюмосиликат		Цеокар-2		LaY	
	при 175 °С и 2 ч-1	при 575 °С и 10 ч-1	при 475 °С и 2 ч-1	при 575 °С и 10 ч-1	при 475 °С и 2 ч-1	при 575 °С и 10 ч-1
Глубина превращения, % (масс.)	44,5	33,9	61,0	46,6	77,5	71,6
Селективность*, % по бензину	59,9	43,0	77,0	63,2	50,5	31,4
по олефинам C ₃ —C ₄	11,0	29,7	3,9	18,2	5,2	25,2

* Процентное отношение выхода продукта (бензин, олефины) к общей глубине превращения сырья.

ме испытания и о повышенной селективности катализатора Цеокар-2.

В результате крекинга углеводородного сырья поверхность катализатора покрывается смолисто-коксовыми отложениями. Для восстановления активности эти отложения выжигают посредством контакта горячего катализатора с потоком воздуха. Чем выше температура регенерации, тем быстрее протекает этот процесс. Однако чрезмерно высокие температуры вызывают спекание вещества катализатора — тем самым нарушается его пористость и, следовательно, уменьшается активная поверхность. Поэтому важно, чтобы катализатор был термически стабилен при нормальных температурах регенерации (600—750 °С). Представляет также практический интерес определить интенсивность сгорания кокса — так называемую *регенерационную характеристику* катализатора, которая определяет необходимое время пребывания катализатора в регенераторе и выражается в г/(л·ч)*.

Цеолитсодержащие катализаторы типа Y обладают высокой термической стабильностью. Присутствие редкоземельных металлов катализирует сгорание кокса. Установлено, что кокс на частицах начинает гореть при температуре на 100—110 °С ниже, чем температура начала горения кокса, отложившегося на матрице, поэтому вначале выгорает кокс с цеолитных участков. Последующее сгорание кокса с матричной основы может вызвать перегрев цеолитовых кристаллитов и нарушение их структуры. Поэтому время регенерации таких катализаторов должно быть небольшим.

* Поскольку при лабораторных испытаниях принята пониженная температура регенерации (550 °С), полученные в лаборатории результаты сопоставимы с практическим коксосъемом только условно.

Большое влияние на промышленный процесс крекинга оказывает механическая прочность катализатора. На всех современных установках каталитического крекинга использован принцип непрерывного движения катализатора — в виде псевдоожиженного слоя, по линии пневмотранспорта или реже в виде слоя крупногранулированных частиц. Во всех случаях частицы претерпевают трение и удары о стенки аппаратуры и друг о друга, в результате чего они могут раскалываться или истираться. Образование катализаторной крошки и пыли нарушает режим пневмотранспорта и псевдоожижения, увеличивает перепад давления в линии. Образующиеся пыль и крошку удаляют, поэтому необходимо заменять их свежими порциями катализатора, что повышает (иногда очень значительно) расходы на эксплуатацию установки. Механическую прочность катализаторов определяют методом истирания проб в циркуляционной системе — в псевдоожиженном слое, с одновременными ударами частиц о металлическую поверхность и др.

При переработке утяжеленного сырья, собственного современного каталитического крекингу, катализатор может отравляться азотистыми и металлоорганическими соединениями. Отравление металлами выражается повышением коксоотложений на катализаторе и увеличением доли водорода в газах крекинга. Оба эти явления объясняются каталитическим действием металлов на реакции дегидрирования, протекающие на поверхности катализатора. Азотистые соединения значительно снижают выход бензина. Отмечена большая стабильность цеолитов к металлоорганическим и особенно к азотистым соединениям по сравнению с аморфными алюмосиликатами.

Закоксовывание и регенерация катализатора. По мере увеличения времени контакта сырья с катализатором активность катализатора падает, так как его поверхность покрывается смолисто-коксовыми отложениями. Катализатор приобретает интенсивную темную окраску уже после мгновенного контакта с сырьем. Многие исследователи считают, что коксообразование происходит за счет реакций диспропорционирования водорода. Избирательная адсорбция приводит к тому, что на катализаторе в первую очередь адсорбируются непредельные и полициклические ароматические углеводороды. Адсорбированные углеводороды отдают водород, присоединяющийся по свободным связям молекул исходных углеводородов; в результате на поверхности катализатора образуются все более обедненные водородом соединения, а жидкие и газообразные продукты все более обогащаются водородом. За счет обеднения водородом адсорбированные продукты уплотнения переходят в кокс, дезактивирующий катализатор.

В процессе отложения кокса на катализаторе активные центры его поверхности закоксовываются очень неравномерно: при значительном закоксовывании одних другие оказываются свободными

от кокса, что можно объяснить значительным превышением скорости роста коксоотложений на центре над скоростью инициирования коксообразования. Состав образующихся коксоотложений по мере углубления крекинга проходит через образование карбоидов:

Углеводороды $\longrightarrow$ Смолы $\longrightarrow$ Асфальтены $\longrightarrow$ Карбоиды

При регенерации катализатора, когда коксовые отложения выгорают при контактировании с кислородом воздуха, выделяется значительное количество тепла (25—31 тыс. кДж на 1 кг кокса), которое необходимо отводить из зоны регенерации, чтобы не перегреть всю массу катализатора. При этом продолжительность регенерации не должна быть чрезмерно большой, чтобы регенератор имел приемлемые размеры.

Поскольку активность катализатора определяется его удельной поверхностью, было сопоставлено изменение поверхности закоксованных цеолитсодержащего и аморфного катализаторов в ходе регенерации*. Кривые рис. 41 показывают, что для аморфного катализатора восстановление активности (выраженное увеличением удельной поверхности) происходит плавно и почти прямолинейно. В то же время цеолитсодержащий катализатор до содержания кокса примерно 0,5% (масс.) очень медленно восстанавливает активность, но затем кривая круто поднимается вверх и при $\approx 0,1\%$ (масс.) кокса достигается исходная удельная поверхность катализатора. Перегиб кривой, очевидно, можно объяснить тем, что с этого момента после равномерного выжигания поверхностного кокса начинают выгорать коксовые «пробки», образовавшиеся в окнах цеолита и закрывающие его полости. Поэтому содержание кокса на цеолитном катализаторе после регенерации не должно превышать 0,05% (масс.).

Для цеолитсодержащих катализаторов необходима глубокая регенерация, так как из-за их высокой активности в первую очередь закоксовывается цеолитовый наполнитель, а затем алюмосиликатная матрица. Поэтому истинная закоксованность собственно цеолита намного превышает среднюю закоксованность всего катализатора.

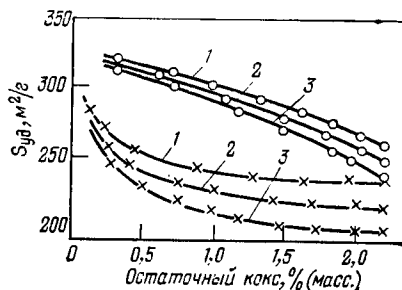


Рис. 41. Зависимость удельной поверхности алюмосиликатных катализаторов от количества остаточного кокса.

Кружки — аморфный катализатор; крестики — цеолитсодержащий катализатор; 1 — частицы диаметром 0,12 мм; 2 — 0,3 мм; 3 — 0,63 мм.

* Данные Р. И. Зейналова и А. А. Саидовой.

Исследование кинетики регенерации позволяет определить пути интенсификации этого процесса. Изучение кинетики регенерации катализатора Цеокар-2 и обработка экспериментальных данных по модифицированному уравнению Г. М. Панченкова для аппаратов идеального вытеснения позволили построить кривую, отражающую зависимость константы скорости сгорания кокса от температуры (рис. 42). Эта зависимость позволяет установить (для данного катализатора), что до 650°C горение кокса происходит в кинетической области, при 650—670°C в переходной, а выше 670°C во внутридиффузионной. Об отсутствии внешнелимитирующего торможения свидетельствовало то, что на константу скорости не влияла скорость газа в аппарате. При этом энергия активации составляла* 103,1 кДж/моль для температур ниже 650°C, 68,6 кДж/моль для области 650—670°C и 53,1 кДж/моль для температур выше 670°C. Если ориентироваться на эти данные, то повышение температуры регенерации сверх 650—670°C нецелесообразно, и интенсификация процесса может быть достигнута только при увеличении расхода воздуха или повышении парциального давления кислорода.

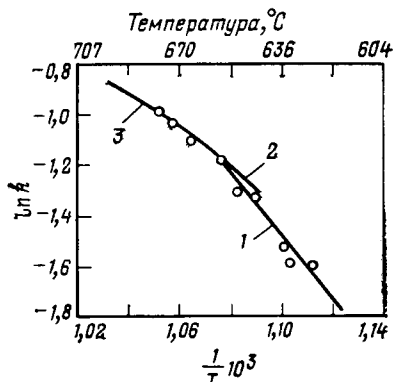


Рис. 42. Зависимость кажущейся константы скорости регенерации цеолитсодержащего катализатора от температуры:

1 — кинетическая область; 2 — переходная область; 3 — диффузионная область.

650—670°C нецелесообразно, и интенсификация процесса может быть достигнута только при увеличении расхода воздуха или повышении парциального давления кислорода.

ОСНОВЫ МЕХАНИЗМА, ХИМИЗМА И КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА. ТЕПЛОТА РЕАКЦИИ

Прежде чем говорить о химизме и кинетике каталитического крекинга, следует напомнить, что наличие катализатора не вызывает каких-то принципиально новых, термодинамически не оправданных реакций. Катализатор способен только ускорять и делать значимыми те процессы, которые протекают без него настолько медленно, что не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на состав конечных продуктов. Таковы, например, изомеризация олефинов и наftenов, перераспределение водорода между продуктами крекинга.

Присутствие катализатора не нарушает также состава равновесных смесей, свойственных данным температурам. Температур-

* Данные А. Н. Кузнецова и соавт.

ный режим промышленного каталитического крекинга не мягче, чем для соответствующего термического процесса, но продолжительность реакции неизмеримо меньше. Так, средняя температура в реакторе каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора равна 490—500°C (а в реакторах лифтного типа — еще выше и достигает 530—540°C). Однако если продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне печи термического крекинга измеряется минутами, то время контакта сырья с катализатором в современных реакторах каталитического крекинга равно всего 2—4 с.

Химический состав продуктов каталитического крекинга имеет характерные особенности: бензин содержит много изопарафинов и ароматических углеводородов; газ получается «тяжелый», с высокой концентрацией изобутана и олефинов $C_3—C_4$; газойлевые фракции богаты полициклическими ароматическими углеводородами. Это своеобразие состава обуславливают следующие причины:

- 1) различие механизма термического и каталитического крекинга: термический крекинг протекает по радикально-цепному механизму, а каталитический по ионному;
- 2) способность активной поверхности катализатора селективно ускорять некоторые реакции, например изомеризацию олефинов, скорость которой при термическом процессе крайне мала.

Каталитический крекинг — типичный пример гетерогенного катализа. Реакции протекают на границе двух фаз: твердой (катализатор) и паровой или жидкой (сырье), поэтому решающее значение имеют структура и поверхность катализатора.

Применительно к каталитическому крекингу необходимо рассматривать не только химизм целевого процесса, но и сопровождающие его физико-химические явления. Постадийно процесс каталитического крекинга можно представить следующим образом:

- 1) поступление сырья к поверхности катализатора (внешняя диффузия);
- 2) диффузия (внутренняя) молекул сырья в поры катализатора;
- 3) хемосорбция молекул сырья на активных центрах катализатора;
- 4) химические реакции на катализаторе;
- 5) десорбция продуктов крекинга и непрореагировавшего сырья с поверхности и диффузия из пор катализатора;
- 6) удаление продуктов крекинга и неразложившегося сырья из зоны реакции.

В зависимости от режима процесса, качества сырья и степени дисперсности катализатора роль диффузионных и адсорбционных процессов может быть больше или меньше.

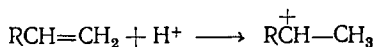
Известно, что скорость такого процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии. При высоких температурах, когда скорость реакции на поверхности катализатора значительна, процесс идет в диффузионной области, так как итоговая скорость его будет определяться интенсивностью поступления свежих порций сырья к внутренней поверхности катализатора. Снижение температуры изменяет скорость химической реакции в большей степени, чем диффузия, поэтому имеется область температур, где скорости диффузии и химических реакций сопоставимы; эта область относится к переходной. И, наконец, при умеренных температурах крекинга результат будет определяться кинетикой, 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.

Наиболее распространенной теорией механизма каталитического крекинга является карбоний-ионная, предложенная Уитмором (карбоний-ион — положительно заряженный углеводородный ион).

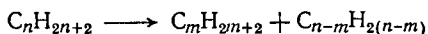
Карбоний-ионный механизм каталитического крекинга исходит из кислотного характера алюмосиликатного катализатора, имеющего условную формулу $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. На поверхности катализатора имеются каталитические центры двух видов: протонные, где каталитическая функция принадлежит протонам (кислоты Бренстеда), и апротонные (кислоты Льюиса), где координационно ненасыщенный атом алюминия служит акцептором электронов.

В результате контакта углеводородного сырья с катализатором и взаимодействия с его протонами образуются карбоний-ионы, отвечающие эмпирической формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ для парафинов и $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ для моноциклических нафтендов.

Наиболее легко образуются карбоний-ионы, когда с катализатором взаимодействуют олефины, — протон катализатора присоединяется к молекуле олефина:

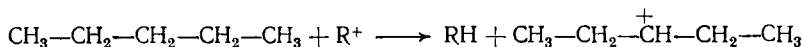


Однако олефины являются обычно вторичным продуктом реакций, так как в прямогонном сырье они практически отсутствуют. Первые порции олефинов могут появиться при термическом распаде парафинового углеводорода по обычной схеме

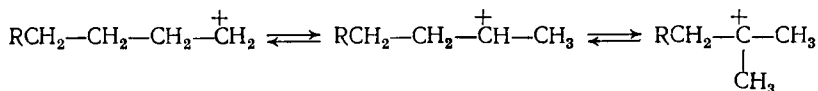


а также из алкилнафтенных и алкилароматических углеводородов. Далее олефин образует карбоний-ион.

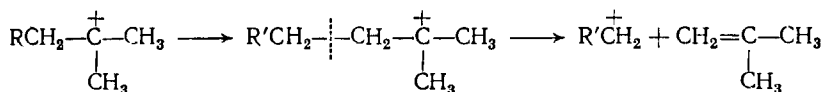
Возможен и непосредственный отрыв иона водорода от молекулы парафина:



Характерными являются реакции изомеризации ионов карбония с образованием изоструктур вторичного, а затем третичного вида:



Карбоний-ионы могут разлагаться, причем разрыв происходит по более слабой β -связи по отношению к положительно заряженному атому углерода:



Склонность карбоний-ионов к изомеризации при последующем разрыве по β -связи приводит к образованию легких изопарафинов и олефинов, свойственных газу и легким бензиновым фракциям промышленного каталитического крекинга.

Таким образом, наиболее активными углеводородами в условиях контакта с алюмосиликатным катализатором являются непредельные. Полимеризация олефинов начинается при комнатной температуре; с повышением температуры возникает обратная реакция деполимеризации, равновесие которой при температурах промышленного процесса сдвигается в сторону разложения. Высокая активность непредельных углеводородов, на несколько порядков превышающая таковую при термическом крекинге, в первую очередь объясняется их высокой адсорбируемостью на катализаторе.

Парафиновые углеводороды являются наиболее типичными компонентами промышленного сырья каталитического крекинга. Низкомолекулярные парафины довольно стабильны; с увеличением молекулярной массы скорость распада быстро возрастает, а также увеличивается относительная скорость крекинга по сравнению со скоростью чисто термического процесса. Так, при 500°C и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ скорость разложения *n*-гептана в 15 раз выше, чем при термическом крекинге; для додекана в 34 раза, для цетана в 45 раз. Скорость крекинга изопарафинов, особенно имеющих третичный углеродный атом, больше, чем для *n*-парафинов.

Т а б л и ц а 15. Материальный баланс каталитического крекинга вакуумного газойля и его компонентов на катализаторе АШНЦ-3 при 500 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹

Данные М. Орловски и автора этой книги

Показатели	Крекинг газойля	Крекинг нафтно-парафинового компонента	Крекинг парафинового компонента	Крекинг ароматического компонента
Выход продуктов, % (масс.)				
газ	8,7	11,1	17,4	8,6
бензин (до 200 °С)	29,0	42,5	44,7	13,4
легкий газойль (200—350 °С)	35,9	28,7	28,6	30,7
тяжелый газойль (выше 350 °С)	24,2	15,5	15,7	41,9
кокс	2,2	2,2	1,6	5,4
Глубина превращения, % (масс.)	75,8	84,5	84,3	55,1
Селективность по бензину*, %	38,3	50,3	53,0	23,1
Отношение газ : бензин	0,30	0,26	0,39	0,64

$$* \text{ Селективность} = \frac{\text{Выход бензина}}{\text{Глубина превращения}} 100.$$

В присутствии углеводородов другого типа, особенно ароматических и непредельных, скорость превращения парафинов все же относительно невелика из-за их слабой адсорбции.

В табл. 15 сопоставлены данные по каталитическому крекингу вакуумного газойля ромашкинской нефти и его компонентов.

Из газойля выделили экстракцией основную часть полициклических ароматических углеводородов; полученную деароматизованную часть (рафинат) подвергали депарафинизации с получением гача, состоявшего почти наполовину из *n*-парафинов, и рафината — в основном смеси нафтен и изопарафинов. Несмотря на относительно нечеткое разделение сырья поведение компонентов при крекинге резко различно. Удаление тяжелых ароматических углеводородов способствовало повышению выхода бензина с 29 до 42—44% (масс.). В то же время концентрат парафиновых углеводородов, освобожденный от конкурирующих с ним по адсорбируемости ароматических углеводородов и нафтен, по глубине превращения сравнялся с нафтовым концентратом, а по выходу бензина и селективности даже превзошел его. Однако при этом парафинистое сырье дает повышенное количество газа, что подтверждает наблюдаемую при каталитическом крекинге склонность *n*-парафинов к разрыву цепи в нескольких местах. Наблюдается и обратное явление: торможение превращения сырья присутствующими в нем *n*-парафинами. Так, при каталитическом крекинге фракции 350—450 °С высокопарафинистой нахаркатийской нефти (Индия) после ее депарафинизации выход бензина возрос более чем на 2,2%, глубина превращения повысилась на 5%, а выход кокса снизился на 0,8%. Очевидно, наличие парафинов в сырье все же препятствует

крекингу более адсорбционноспособных углеводородов, снижая их парциальное давление вблизи зоны хемосорбированного слоя молекул, где больше всего проявляется действие катализатора.

Было показано, что энергетически наиболее благоприятны условия образования *втор*-пропилового и *трет*-бутилового карбоний-ионов. Поэтому образование углеводородов C_1 и C_2 при каталитическом крекинге очень невелико, а газ является тяжелым (преобладают углеводороды C_3 и C_4). Молекулы парафинов способны расщепляться одновременно по нескольким местам цепи, и преобладающими продуктами разложения являются углеводороды C_3 — C_7 ; количество фракций C_{10} — C_{15} относительно невелико, а легкие газойлевые фракции в основном представляют собой алкилароматические углеводороды, содержащие один или два цикла, с короткими боковыми цепями.

Нафтеновые углеводороды считаются идеальным сырьем каталитического крекинга, так как крекинг нафтенового сырья идет с большими скоростями, получаются более высокие выходы бензина и образуется меньше газов, чем из парафинового сырья. Значительную склонность нафтенков к крекингу можно объяснить тем, что все молекулы алкилнафтенков содержат третичный атом углерода, а для отделения третичного гидридного иона требуется энергии на $\approx 54,6$ кДж/моль меньше, чем для отделения вторичного. Таким образом, *n*-парафины подвергаются крекингу медленнее нафтенков, но изопарафин с соответствующим числом боковых цепей (у третичного атома С) распадается примерно с той же скоростью, что и нафтен, имеющий то же число атомов углерода (например, декалин и 2,7-диметилотан).

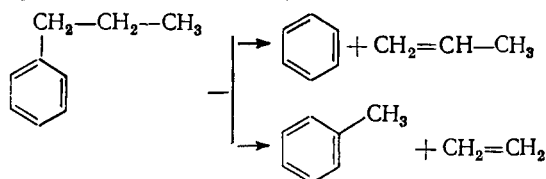
Распад алкилнафтенков может идти по нескольким направлениям:

- 1) отщепление боковой цепи с образованием олефина и нафтена или парафина и циклоолефина;
- 2) расщепление кольца с образованием олефина или двух разных олефинов;
- 3) дегидрирование до ароматических углеводородов, протекающее тем интенсивнее, чем больше алкильных групп при нафтенковом кольце, т. е. чем больше третичных атомов углерода;
- 4) изомеризация циклов (например, шестичленных в пятичленные);
- 5) миграция алкильных групп (например, изомеризация этилциклогексана в диметилциклогексан).

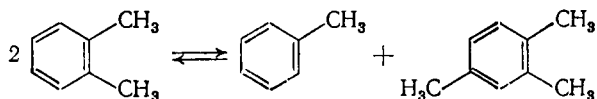
После различных реакций дегидрирования и диспропорционирования водорода продукты, образующиеся при каталитическом крекинге нафтенового сырья, имеют химически более стабильный состав вследствие насыщения непредельных и содержат больше ароматических углеводородов, чем соответствующие продукты крекинга парафинистого сырья.

Большое значение для технологии каталитического крекинга имеют превращения ароматических углеводородов. Голыедерные полициклические углеводороды обладают значительной склонностью к адсорбции на активной поверхности катализатора. Блокируя активные центры, они тормозят общее разложение. Полициклические соединения являются источником отложений кокса на катализаторе. Процесс закоксовывания катализатора и изменение состава коксовых отложений изучал М. Х. Левинтер; он показал, что, как и при термическом крекинге, источником кокса являются ароматические углеводороды, которые при реакциях уплотнения последовательно превращаются в смолы, асфальтены и карбоиды. Однако наличие катализатора и свойственных ему донорно-акцепторных функций приводит к значительно более быстрому протеканию реакций уплотнения, и энергия активации их на порядок ниже, чем при термическом коксовании.

При каталитическом крекинге алкилароматических углеводородов, в отличие от термического крекинга, алкильная цепь не разрывается, а происходит деалкилирование с образованием соответствующего ароматического углеводорода и олефина. Так, из *n*-пропилбензола при каталитическом крекинге образуются бензол и пропилен, а при термическом толуол и этилен:



Исключением являются метилароматические углеводороды, которые в присутствии катализатора склонны к перераспределению метильных групп; например, при крекинге ксилола получают толуол и триметилбензол:



Различие в поведении алкилароматических углеводородов при термическом и каталитическом крекинге Гансфорд объясняет непосредственным образованием во втором случае карбоний-иона за счет присоединения протона к паре π -электронов бензольного ядра.

Цеолитсодержащие катализаторы более чувствительны к полициклическим ароматическим углеводородам, чем аморфные, вследствие своей повышенной адсорбционной способности и, по мнению некоторых исследователей, из-за наличия значительного электростатического поля в порах цеолитов X и Y.

Выше отмечалось решающее значение диффузионных и адсорбционных факторов для скорости превращения сырья. Кинетика каталитического крекинга описывается реакцией первого порядка:

$$n_0x = -\beta n_0 \ln(1-x) - \alpha$$

где n_0 — скорость подачи сырья в реактор; x — глубина превращения сырья; α — кинетический коэффициент, пропорциональный константе скорости крекинга; β — коэффициент.

Это уравнение можно вывести, построив по экспериментальным точкам график в координатах $n_0x - n_0 \ln(1-x)$, для получения константы α , характеризующей 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 вычислить энергию активации и соответственно установить область протекания процесса.

Например, крекинг легкого гидроочищенного газойля на цеолит-содержащем катализаторе типа Y с 15% оксидов редкоземельных металлов показал, что в интервале 480—540°C энергия активации составляла $\approx 54,4$ кДж/моль, а при более высоких температурах (540—593°C) — всего 7,5 кДж/моль. Первая цифра характерна для реакций каталитического крекинга, протекающих в кинетической области. Низкая энергия активации в области более высоких температур свидетельствует о диффузионном торможении процесса.

Об относительной активности отечественных цеолитсодержащих катализаторов Цеокар-2 и АШНЦ-3 можно судить по энергии активации, полученной в идентичных условиях для одного и того же сырья (керосино-газойлевая фракция). В интервале 375—475°C энергия активации каталитического крекинга на упомянутых цеолитовых катализаторах составляла 29,3—37,7 кДж/моль (ранее для старого импортного катализатора Гудри получено $111,3 \pm 3,3$ кДж/моль), т. е. возможно, что процесс шел в переходной области.

Как и при термическом крекинге, теплота каталитического крекинга расценивается как итоговый тепловой эффект совокупности

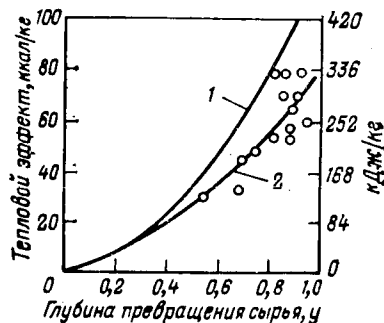


Рис. 43. Зависимость теплового эффекта каталитического крекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти от глубины превращения сырья (данные Г. Н. Чернаковой и соавт.):

1 — на аморфном алюмосиликатном катализаторе; 2 — на цеолитсодержащем катализаторе.

реакций разложения и уплотнения. Цеолитсодержащему катализатору больше присущи реакции изомеризации, протекающие с выделением тепла, и в меньшей мере свойственные катализаторам старого типа. Кроме того, цеолитовые катализаторы значительно активнее и селективнее.

На рис. 43 представлены данные по теплоте каталитического крекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти — достаточно типичного, парафинистого сернистого сырья. Теплота подсчитана по теплоте образования сырья и продуктов крекинга (см. стр. 22). Выведено уравнение

$$q = 54,83y^2 + 25,41y$$

где q — тепловой эффект процесса (ккал/кг), а y — глубина превращения сырья. Ранее Д. И. Орочко и Г. Н. Чернаковой было выведено аналогичным методом уравнение для крекинга на аморфном алюмосиликатном катализаторе:

$$q = 106y^2 + 16,8y$$

Кривые рис. 43 показывают, что при глубине превращения сырья 80—90% теплота каталитического крекинга на цеолитсодержащих катализаторах составляет 230—293 кДж (55—70 ккал) на 1 кг сырья, т. е. на 84—105 кДж (20—25 ккал) ниже, чем на аморфных. При более низких превращениях это различие уменьшается.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА

Результаты каталитического крекинга определяются такими показателями, как общая глубина превращения сырья, выход целевых продуктов и их качество. Под глубиной превращения часто понимают суммарный выход газа, бензина и кокса. При характеристике глубины превращения тяжелого сырья (н. к. выше 300—320 °С) необходимо учитывать суммарный выход этих продуктов и фракции дизельного топлива.

Основные факторы, влияющие на процесс каталитического крекинга, — свойства катализатора, качество сырья, температура, продолжительность контакта сырья и катализатора, кратность циркуляции катализатора.

О значении состава катализатора уже говорилось (стр. 129). Применение цеолитсодержащих катализаторов позволяет увеличить общую глубину превращения сырья и повысить выход бензина. Вместе с тем снижаются содержание олефинов C_3 — C_4 в газе и общий выход газа, что вызвано большей селективностью цеолитсодержащих катализаторов.

Качество сырья. Химический и фракционный состав сырья оказывает большое влияние на результаты каталитического крекинга. Поведение углеводородов разных рядов при каталитическом крекинге рассмотрено ранее (стр. 137).

Можно условно разделить сырье на компоненты, вызывающие только повышенное коксоотложение на катализаторе, и на компоненты, вызывающие обратимое или необратимое (в условиях промышленного процесса) дезактивирование катализатора. К первым относятся полициклические ароматические углеводороды и смолы; содержание этих веществ повышается по мере утяжеления фракционного состава сырья. Косвенной характеристикой склонности сырья к коксообразованию при каталитическом крекинге может служить его коксуемость. Обычно коксуемость сырья не превышает 0,2—0,3%. К компонентам, дезактивирующим катализатор, относятся азотистые соединения и тяжелые металлы. Содержание азота в вакуумных газойлях достигает 0,2%.

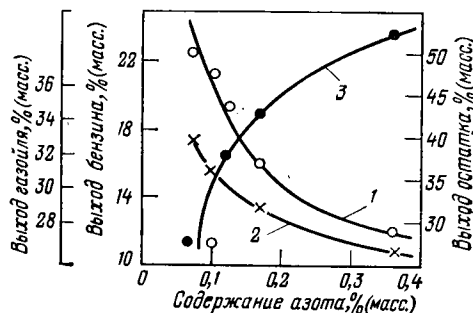


Рис. 44. Зависимость выхода продуктов каталитического крекинга от содержания азота в сырье:

1 — бензин; 2 — легкий газойль; 3 — остаток.

При исследовании влияния на результаты каталитического крекинга (на аморфном алюмосиликате) различных концентраций азотистых оснований, выделенных предварительно из сырья — вакуумного газойля, оказалось, что присутствие этих соединений заметно влияет на материальный баланс крекинга (рис. 44). Наибольшее снижение выхода бензина и светлых нефтепродуктов наблюдалось при добавлении первых порций азотистых оснований [0,5% (масс.)], что соответствует 0,117% (масс.) азота. При этом качество бензина ухудшалось — увеличивалось содержание непредельных, что свидетельствовало о снижении активности катализатора в реакциях перераспределения водорода*.

Токсичность азотистых соединений увеличивается с возрастанием их основности и молекулярной массы. Цеолитсодержащие катализаторы более стойки к азотистым соединениям. В результате окислительной регенерации катализаторов крекинга их первоначальная активность восстанавливается.

Наиболее типичное сырье каталитического крекинга — широкие вакуумные фракции (350—500°C). Применительно к отечественным крекинг-установкам, основная доля этих фракций представляет собой парафинистое, относительно смолистое и сернистое сырье. Так, вакуумный газойль ромашкинской нефти имеет следующие показатели: относительная плотность 0,9128, т. заст. 30°C, коксуемость 0,3% (масс.), 1,9% (масс.) серы, 16,0% (масс.) сер-

* Данные А. С. Эйгенсона и сотр.

нокислотных смол. Вакуумные дистилляты большинства западно-сибирских нефтей также содержат значительное количество серы: во фракции 350—500°C усть-балыкской нефти $\approx 1,7\%$ серы, в самотлорской 1,5—1,6%. Еще более низким качеством характеризуются вакуумные газойли, получаемые из высокосернистых нефтей типа арланской (Башкирия): в вакуумном газойле этой нефти (фракция 350—500°C) содержится 3,2% (масс.) серы и 24% (масс.) сернокислотных смол.

Сернистые соединения в общем влияют на синтетические катализаторы незначительно, однако сырье, подобное арланскому, как правило, характеризуется повышенной смолистостью и содержит азотистые соединения и тяжелые металлы (ванадий, кобальт, никель). Эти металлы содержатся в нефтях в виде металлоорганических соединений и в основном концентрируются в остатках, однако попадают и в вакуумные газойли. В вакуумных газойлях некоторых сернистых нефтей содержание ванадия $(0,6 \div 1,0) \cdot 10^{-4} \%$, а содержание никеля $(0,3 \div 0,6) \cdot 10^{-4} \%$. В процессе крекинга эти, казалось бы, ничтожные количества металлов отлагаются на катализаторе, в результате чего его активность и избирательность снижаются. Так, никель ускоряет образование кокса и способствует реакциям дегидрирования с обогащением газа водородом. Избыточное коксообразование вызывают и другие тяжелые металлы.

Каталитическому крекингу можно также подвергать сырье вторичного происхождения — газойли коксования и термического крекинга под давлением, газойли гидрокрекинга. Газойли коксования отличаются от прямогонных газойлей наличием непредельных, повышенным содержанием ароматических углеводородов, серы и азота. Ниже представлены эти показатели для прямогонного вакуумного газойля туймазинской нефти и для выкипающего в одинаковых с ним пределах (320—460°C) дистиллята, получаемого коксованием гудрона той же нефти*:

Показатели	Прямогонный газойль	Дистиллят коксования
Коксуемость, % (масс.)	0,030	0,256
Содержание, % (масс.)		
непредельные	Отсутствие	28,60
сера	1,79	2,12
азот	0,07	0,16

В промышленной практике к прямогонному сырью рекомендуется добавлять не более 20—25% сырья вторичного происхождения. Газойли гидрокрекинга являются хорошим сырьем для каталитического крекинга, так как они содержат мало серы, азота и других коксообразующих примесей. Так, при гидрокрекинге вакуумного газойля, содержащего 2% серы и 0,1% азота, был получен в каче-

* Данные Р. С. Лившиц и Е. В. Смидович.

стве остатка дистиллят, выкипающий в пределах 351—456 °С и содержащий всего 0,1 % серы и 0,03 % азота; его коксуемость составляла 0,06 %.

Остаточное сырье используют для каталитического крекинга в довольно ограниченном объеме, так как смолы и тяжелые металлы, концентрирующиеся в остатках, вызывают усиленное коксообразование и дезактивирование катализатора. Для облагораживания остаточного сырья служат процессы гидрокрекинга и деасфальтизации пропаном или легким бензином (процесс Добен, разработанный в БашНИИ НП).

В результате деасфальтизации пропаном из сырья удаляется значительное количество смол и коксуемость деасфальтизата становится ниже, чем у исходного сырья. В остаток (битум деасфальтизации) попадает также значительная доля тяжелых металлов. Однако коксуемость получаемых деасфальтизатов все же намного выше, чем у дистиллятного сырья, и достигает 2—3 % (для деасфальтизации пропаном).

В процессе Добен деасфальтизацию проводят легким прямым бензином. Это упрощает технологию, но коксуемость деасфальтизата остается более высокой, чем при деасфальтизации пропаном. Например*, деасфальтизация 28—30 %-ного гудрона ромашкинской нефти позволила снизить его коксуемость с 18,9 до 12,5 %. При этом асфальтены были удалены более чем на 90 %, т. е. высокая коксуемость была вызвана смолами и тяжелыми ароматическими углеводородами.

Для удаления сернистых, азотистых и металлоорганических соединений деасфальтизаты и дистиллятное сырье каталитического крекинга можно подвергнуть гидроочистке. Промышленный крекинг гидроочищенного высокосернистого тяжелого газойля на цеолитсодержащем катализаторе АШНЦ-3 показал**, что после гидроочистки содержание серы в сырье снизилось с 3,0—3,1 до 0,30—0,36 %, коксуемость с 0,04—0,06 до 0,018 %, а содержание смол с 1,0—1,7 до 0,3 %. Крекинг гидроочищенного газойля по сравнению с крекингом исходного сырья дал увеличение выхода бензина на 2,7 % (на сырье) и снижение коксообразования в 1,5 раза.

Улучшение показателей каталитического крекинга в результате гидроочистки исходного сырья объясняется тем, что катализаторы гидроочистки (алюмо-кобальт- или алюмо-никель-молибденовый) задерживают тяжелые металлы, а водород превращает сернистые и азотистые соединения соответственно в сероводород и аммиак. В результате действия водорода и расщепляющего действия катализатора несколько изменяется химический и фракционный состав сырья: уменьшается содержание полициклических ароматических

* Данные Ю. С. Сабадаш и Ф. Х. Маликова.

** Данные Б. М. Гальперина и сотр.

углеводородов, возрастает содержание парафино-нафтеновых углеводородов, немного увеличивается концентрация легких фракций.

Облагораживание сырья каталитического крекинга экстракцией фурфуролом описано выше (стр. 138). Если раньше этот метод иногда оценивали отрицательно из-за значительных потерь сырья с экстрактом, то в настоящее время экстракты, будучи концентратами полициклических ароматических углеводородов, широко применяются как сырье для производства сажи.

Температура и время пребывания сырья в реакторе. На промышленных установках каталитического крекинга контакт сырья с катализатором можно осуществлять разными способами:

а) сырье подают прямотоком на слой медленно движущегося крупногранулированного катализатора;

б) сырье вместе с порошкообразным катализатором вводят в псевдоожиженный слой;

в) реакцию ведут в сквозноточном реакторе лифтного типа, где взвесь катализатора движется в парах сырья (рис. 4, г, стр. 30).

Как уже было сказано, применительно к системам рис. 4, б и 4, в используют понятие массовой (или объемной) скорости подачи сырья. К этим системам относятся установки, работающие на аморфном алюмосиликатном катализаторе. При переходе на активные цеолитсодержащие катализаторы потребовалось проводить крекинг за очень короткое время, исчисляемое секундами. Установки такого типа относятся к системе рис. 4, г. В этом случае массовая скорость подачи сырья во много раз больше, чем для первых двух систем, и кроме фиктивного времени контакта (величина, обратная массовой скорости подачи) можно рассчитать и действительное время контакта сырья с катализатором в секундах.

С учетом вышесказанного понятно, что данные по влиянию массовой скорости подачи сырья на глубину превращения его и материальный баланс крекинга относятся в основном к аморфным алюмосиликатным катализаторам. Применительно же к цеолитсодержащим катализаторам чаще используют действительное время контакта*.

На рис. 45 графически представлено влияние массовой скорости подачи тяжелого газойля ромашкинской нефти на результаты его крекинга на аморфном алюмосиликатном и цеолитсодержащем катализаторах с равновесными индексами активности соответственно 29 и 50. При одинаковом условном времени контакта глубина разложения и выход бензина оказываются значительно выше на цеолитсодержащем катализаторе. Одинаковые выходы бензина достигаются на цеолитсодержащем катализаторе при более высо-

* Это время подсчитывается не вполне точно, так как фактор скольжения принимают с некоторым приближением.

Таблица 16. Влияние температуры на результаты каталитического крекинга при близких значениях глубины превращения сырья

Сырье — тяжелый газойль (относительная плотность 0,882), индекс активности катализатора 33, кратность его циркуляции 2 : 1

Данные А. Г. Облада и др.

Показатели	При 454 °С	При 482 °С	При 510 °С
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,8	1,3	2,0
Глубина превращения сырья, % (масс.)	70,9	68,7	67,6
Выход, % (масс.)			
газ	15,7	17,2	19,3
бензин	34,6	33,5	32,2
легкий газойль	15,8	13,8	12,4
кокс	4,85	4,2	3,7
Плотность бензина ρ_4^{20}	0,751	0,758	0,765
Октановое число бензина (н. м.)	91,2	94,0	95,0

кой массовой скорости подачи сырья: например (Т. Х. Мелик-Ахназаров и сотр.), получению 30% бензина соответствует массовая скорость подачи на аморфном катализаторе 1,25 ч⁻¹, а на цеолит-содержащем более 3 ч⁻¹.

Желаемую глубину превращения можно достигнуть, сочетая соответствующие объемную скорость подачи сырья и температуру (табл. 16). Интересно отметить, что при постоянной или близких глубинах разложения (при данной активности катализатора) с повышением температуры возрастает только выход газа, а количество всех остальных продуктов уменьшается. Качество бензина несколько повышается вследствие ароматизации, что можно видеть

Таблица 17. Влияние температуры на результаты крекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти на цеолитсодержащем катализаторе

Данные Н. Н. Самойловой, А. В. Агафонова и др.

Показатели	При 440 °С	При 450 °С	При 470 °С
Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2	3	6
Выход продуктов, % (масс.)			
газ (до C ₄)	13,4	16,9	17,5
бензин (н. к. — 195 °С)	43,3	42,9	42,5
легкий газойль (195—360 °С)	19,0	19,8	20,2
тяжелый газойль (выше 360 °С)	13,4	12,0	11,6
кокс	9,9	8,0	7,5
Плотность бензина ρ_4^{20}	0,746	0,753	0,755
Октановое число бензина (н. м.)	89	90	92

Примечание. Высокое коксообразование свидетельствует о том, что приведенные режимы не являлись оптимальными, и полученные данные имеют поэтому лишь сопоставительное значение.

по его возрастающей плотности. Снижение выхода кокса с повышением температуры объясняется улучшением условий испарения и десорбции промежуточных продуктов уплотнения с поверхности катализатора и переходом их в продукты, уходящие из реактора.

В табл. 17 представлены аналогичные данные, полученные для крекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти (глубина превращения сырья 67,7% масс.) на цеолитсодержащем катализаторе с индексом активности 51,1 и индексом стабильности 53,3; кратность циркуляции 5,5 : 1. Сравнение табл. 16 и 17 показывает, что

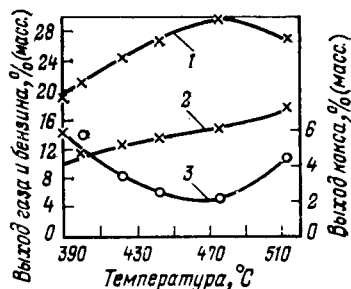
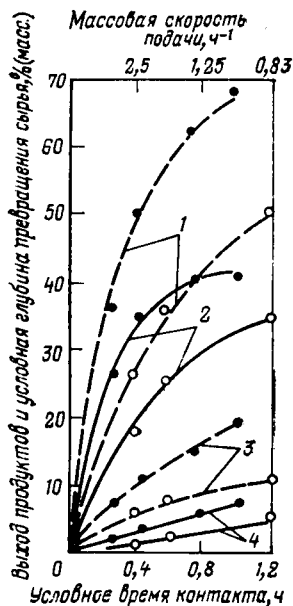


Рис. 46. Влияние температуры на выход продуктов при каталитическом крекинге вакуумного газойля арланской нефти:

1 — бензин; 2 — газ; 3 — кокс.

Рис. 45. Влияние массовой скорости подачи сырья на результаты крекинга фракции вакуумного газойля ромашкинской нефти:

1 — глубина превращения; 2 — выход бензина; 3 — выход газа; 4 — выход кокса; ● — цеолитсодержащий катализатор; ○ — аморфный катализатор.

характер влияния температуры на результаты крекинга для аморфного и цеолитсодержащего катализаторов аналогичен.

На рис. 46 представлены температурные кривые выхода продуктов крекинга, полученные для вакуумного газойля арланской нефти в более широких пределах температур. На примерах крекинга индивидуальных углеводородов и нефтяных фракций М. Х. Левинтер показал, что кривые выхода кокса имеют экстремальный характер, проходя через минимум в области определенных температур, различных для разного сырья. Наличие левой, нисходящей ветви кривой объяснено выше (стр. 147). После достижения определенной температуры, соответствующей минимальному выходу кокса, выход его снова начинает возрастать вследствие увеличения скорости реакций и глубины превращения сырья. Из

рис. 47 видно, что чем ароматизированнее и тяжелее крекируемое сырье, тем выше температура минимального выхода кокса. Поскольку кривые выхода бензина и кокса имеют антибатный характер (см. рис. 46), минимальный выход кокса соответствует высоким выходам бензина.

Отсюда следует важный практический вывод, что для каждого сочетания сырья и катализатора существует оптимальный температурный режим крекинга, обеспечивающий энергетическое равновесие между десорбцией промежуточных продуктов уплотнения с поверхности катализатора и адсорбцией исходных молекул сырья, быстрое удаление продуктов разложения и минимальный выход кокса. При этом крекингу более ароматизированного и более тяжелого по фракционному составу сырья соответствуют более высокие температуры*.

Кратность циркуляции катализатора. В процессе крекинга катализатор является одновременно теплоносителем, внося в зону реакции основную часть тепла, необходимого на нагрев сырья до температуры крекинга и компенсацию эндотермического эффекта процесса.

Чем выше температура регенерации катализатора (при которой он поступает в реактор), тем меньше может быть кратность его циркуляции. С другой стороны, чем выше кратность циркуляции, тем быстрее перемещается катализатор в системе реакторного блока, т. е. тем меньше время его пребывания в реакционной зоне и, следовательно, выше средняя активность, так как меньше степень закоксованности. Длительность пребывания катализатора в зоне реакции на установках старого типа составляла от 10 до 30 мин. При переходе к установкам с псевдоожиженным слоем катализатора это время сократилось до 1,5—6 мин, а внедрение цеолитсодержащих катализаторов позволяло еще больше сократить контакт сырья и катализатора — всего до 2—6 с.

В табл. 18 представлены данные по влиянию кратности циркуляции катализатора на результаты каталитического крекинга. Видно, что с повышением кратности циркуляции катализатора с 1,25 до 10,0 кг/кг глубина превращения сырья из-за повышенной средней активности катализатора возрастает; при этом растет выход бензина, газа и кокса.

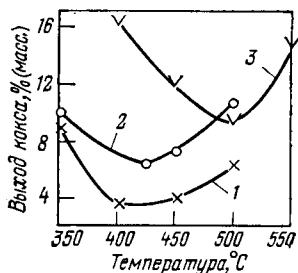


Рис. 47. Зависимость выхода кокса при крекинге разного сырья от температуры:

1 — дизельное топливо; 2 — легкий газойль каталитического крекинга; 3 — вакуумный газойль.

* Данные М. Х. Левинтера.

Таблица 18. Влияние кратности циркуляции катализатора на результаты каталитического крекинга вакуумного газойля

Данные Р. З. Магарила

Показатели	Кратность циркуляции катализатора, кг/кг			
	1,25	2,5	5,0	10,0
Выход, % (масс.)				
газ	11,93	14,45	17,45	19,58
бензин	30,37	31,55	37,55	38,22
газойль	55,20	50,50	39,40	34,90
кокс	2,50	3,50	5,60	7,30
Отложение кокса на катализаторе, % (масс.)	2,0	1,4	1,12	0,73

Помимо повышенной активности катализатора увеличение выхода кокса объясняется также ухудшением условий отпаривания отработанного катализатора в реакторе при значительной массе катализатора, проходящей через систему за единицу времени. В то же время отложение кокса на катализаторе, естественно, снижается, что облегчает регенерацию и снижает количество «остаточного» кокса на катализаторе, возвращаемом в реактор.

Использование цеолитсодержащих катализаторов повысило температурный режим в реакторе и регенераторе, что снизило кратность циркуляции.

Материальный баланс процесса. Из изложенного ясно, что, изменяя режим крекинга и активность катализатора, можно добиться различной глубины разложения данного сырья и получать различные выходы продуктов. Вследствие большого числа факторов, влияющих на материальный баланс, практически невозможно указать какой-либо простой метод его составления, не прибегая к экспериментальному исследованию.

Математическое выражение зависимости между основными параметрами режима, показателями качества сырья и материальным балансом процесса позволило бы полностью автоматизировать работу промышленной установки путем создания системы оптимального управления.

Простейший параметр, характеризующий материальный баланс крекинга, — глубина превращения сырья.

Применительно к легкому газойлю, перерабатываемому на установках каталитического крекинга в первые годы их эксплуатации, Б. И. Бондаренко* были предложены эмпирические формулы зависимости выхода продуктов крекинга от глубины превращения сырья.

* Бондаренко Б. И. Установки каталитического крекинга. М., Гостоптехиздат, 1959, 304 с.

В. Л. Нельсон обобщил большой объем экспериментальных данных по материальному балансу каталитического крекинга разнообразного дистиллятного сырья прямогонного и вторичного происхождения в виде серии графиков и вспомогательных таблиц. Определение глубины превращения сырья в графиках Нельсона основано на так называемом *факторе жесткости* процесса. Фактор жесткости f используют иногда для характеристики глубины процесса (обычно применительно к установкам с псевдоожиженным слоем):

$$f = \frac{n}{v} [\text{ч}] \quad (24)$$

где n — кратность циркуляции катализатора, кг/кг; v — массовая скорость подачи сырья, кг/(кг·ч). Из этого уравнения видно, что чем выше фактор жесткости, тем глубже крекинг. Однако результаты получаются лишь приближенными, а для предложенных зависимостей нет математических выражений, поэтому графики Нельсона не могут быть широко использованы.

При составлении материального баланса наиболее надежны экспериментальные данные, полученные на пилотной установке. При этом следует иметь в виду, что на материальный баланс будет влиять и аппаратное оформление. Так, известно, что на установках с псевдоожиженным слоем катализатора выход сухого газа и кокса несколько больше, а выход бутан-бутиленовой фракции несколько меньше, чем на установках с движущимся крупногранулированным катализатором (при одинаковой глубине превращения сырья). Поэтому аппаратное оформление пилотной установки должно соответствовать промышленному процессу, для которого предназначен материальный баланс, или же оно должно моделировать этот процесс.

В связи с переводом установок каталитического крекинга на цеолитсодержащие катализаторы выведенные ранее эмпирические формулы для определения материального баланса каталитического крекинга потеряли свое значение.

В табл. 19 представлены сопоставительные данные по материальному балансу каталитического крекинга вакуумных газойлей из различных нефтей на цеолитсодержащем и аморфном катализаторах.

В последние годы большое внимание уделяется математическому моделированию различных процессов нефтепереработки, в том числе каталитического крекинга. Наряду с этим используют и математическое описание результатов методом регрессионного анализа. Переменные, влияющие на результаты, называются входными и делятся на регулируемые и нерегулируемые. К регулируемым параметрам каталитического крекинга относятся температура, массовая скорость подачи сырья и кратность циркуляции катализатора; к нерегулируемым — показатели качества катализатора (активность, селективность) и сырья (фракционный и химический состав). Выходными параметрами являются результаты процесса — глубина превращения сырья, выход бензина, газа и кокса. Оче-

Таблица 19. Материальный баланс каталитического крекинга вакуумных газойлей на цеолитсодержащем и аморфном катализаторах

Продукты	Выход, % (Масс.)				
	в реакторе лифтного типа				на установке типа 1A/1M
	на катализаторе Цеокар-2				на аморфном катализаторе
	газойль мало-сернистой нефти	газойль сернистой нефти	газойль самотлорской нефти	газойль ромашкинской нефти	газойль сернистой нефти
Газ (до C ₄)	16,0	21,2	17,8	15,8	16,6
Бензин (C ₅ — 195 °С)	51,5	45,7	40,0	41,0	32,2
Легкий газойль	16,8	21,1	22,2	25,2	23,5
Тяжелый газойль	9,6	4,0	13,0	11,0	18,7
Кокс (выжигаемый)	5,0	7,0	6,0	6,0	8,0
Потери	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Примечание. Баланс для цеолитсодержащего катализатора приведен по данным С. Н. Хаджиева и соавт. Для аморфного катализатора приведены данные (проектные) Д. Ф. Варфоломеева и др.

видно, что нерегулируемые параметры должны быть охарактеризованы четко, например нельзя предположить, что выходные параметры будут одинаковы для аморфных и цеолитсодержащих катализаторов или для легкого и тяжелого сырья. Качество исходного сырья трудно охарактеризовать достаточно четко, для этого нужно использовать какой-то комплексный показатель (типа характеризующего фактора), который отражал бы поведение сырья при крекинге.

Предложенные уравнения большей частью составлены для конкретных видов сырья и катализатора. Поэтому они представляют определенную ценность, только если даны для типичного сырья и катализатора. Обычно уравнения дают зависимость выхода газа, бензина и легкого газойля от температуры, массовой скорости подачи сырья и кратности циркуляции катализатора.

Весьма перспективным для математической обработки является предложенное М. Х. Левинтером выявление оптимальной температуры каталитического крекинга, когда закоксованность катализатора минимальна, а выход бензина близок к максимальному. Поскольку эта температура зависит от фракционного состава сырья и степени его ароматизованности, накопление соответствующих опытных данных позволило бы составить систему уравнений более обобщенного характера.

Тепловой баланс реакторного блока. Ранее упоминалось, что при каталитическом крекинге в движущемся или псевдоожиженном слое крупногранулированного катализатора катализатор является и теплоносителем. При регенерации с его поверхности вы-

горает кокс, выделяется соответствующее количество тепла, и масса циркулирующего катализатора нагревается. Количество выделяющегося тепла в основном зависит от выхода кокса, а также от полноты его сгорания, т. е. от соотношения между содержанием CO и CO_2 в продуктах сгорания. Тепло, вносимое в реактор, складывается из тепла регенерированного катализатора и подогретого сырья. Это тепло расходуется на нагрев сырья до температуры крекинга и на саму реакцию.

Если выход кокса при крекинге значителен, то тепла, вносимого с горячим катализатором, достаточно, чтобы не подогревать сырье в печи. На некоторых установках каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора трубчатая печь для подогрева сырья отсутствовала. Сырье нагревали в теплообменниках и смешивали с регенерированным катализатором в линии пневмотранспорта. При переработке облегченного или малосмолистого сырья выход кокса недостаточен для компенсации тепловых затрат на процесс, и установка должна иметь трубчатую печь. Напротив, при высокосмолистом и тяжелом сырье в регенераторе возникает избыток тепла, который можно снять в паро-водяных змеевиках. Системы, не имеющие ни трубчатой печи, ни змеевиков, предназначенных для съема избыточного тепла в регенераторе, носят название систем сбалансированного тепла.

Если избыток тепла при сгорании кокса значителен, целесообразно, чтобы горение протекало с максимальным выходом CO по следующим причинам:

1) теплота сгорания углерода кокса до CO_2 составляет 33890 кДж/кг, а до CO только 10040 кДж/кг, т. е. режим регенерации будет более мягким и легко регулируемым;

2) расход воздуха на сгорание углерода до CO вдвое меньше, чем при полном сгорании; благодаря этому снижаются эксплуатационные расходы на воздухоудвки;

3) горение протекает быстрее.

С другой стороны, наличие CO в продуктах сгорания имеет и отрицательные стороны:

1) дымовые газы, содержащие много оксида углерода, нельзя выпускать в атмосферу во избежание ее загрязнения и из-за экономических соображений, так как оксид углерода имеет значительную теплоту сгорания;

2) при наличии свободного кислорода в дымовых газах над слоем катализатора может происходить догорание CO до CO_2 , что сопровождается значительным подъемом температуры и сопутствующими ему прогаром циклонов и снижением активности катализатора.

Наличие трубчатой печи придает установке большую гибкость в отношении перерабатываемого сырья, хотя при этом требуются капитальные затраты на ее сооружение. Подогрев сырья позволя-

ет сократить кратность циркуляции катализатора, уменьшив таким образом эксплуатационные расходы на пневмотранспорт, а также облегчить отпаривание катализатора и, следовательно, снизить потери сырья.

Тепловые балансы реактора и регенератора тесно связаны. Количество тепла, вносимое катализатором в реактор, выражается уравнением:

$$Q_{\text{кат}} = G_{\text{кат}} c_{\text{кат}} (t_{\text{рег}} - t_{\text{р}}) \quad (25)$$

где $G_{\text{кат}}$ — масса циркулирующего катализатора, кг/ч; $c_{\text{кат}}$ — теплоемкость катализатора, кДж/(кг·К) [в заданном интервале температур $c_{\text{кат}} = 1,25$ кДж/(кг·К)]; $t_{\text{рег}}$ — температура в регенераторе, °С; $t_{\text{р}}$ — температура в реакторе, °С.

С другой стороны, если пренебречь энтальпией холодного воздуха, вводимого в регенератор, тепло сгорания кокса в регенераторе распределяется между регенерированным катализатором и газообразными продуктами сгорания:

$$Q_{\text{сгор}} = G_{\text{кат}} c_{\text{кат}} (t_{\text{рег}} - t_{\text{р}}) + G_{\text{пс}} c_{\text{пс}} t_{\text{рег}} \quad (26)$$

где $G_{\text{пс}}$ и $c_{\text{пс}}$ — масса и теплоемкость продуктов сгорания*. Выход кокса и его теплота сгорания (с учетом неполноты сгорания) известны; количество дымовых газов определяют по расходу воздуха на горение кокса; температурами крекинга и регенерации обычно задаются на основании опытных данных. Таким образом, из уравнения (26) определяют массу катализатора $G_{\text{кат}}$, а отсюда и величину $Q_{\text{кат}}$ в уравнении (25).

Тепло, вносимое в реактор с катализатором, расходуется на нагревание сырья и на крекинг:

$$Q_{\text{кат}} = Q_{\text{пк}} - Q_{\text{с}} + Q_{\text{р}} \quad (27)$$

где $Q_{\text{пк}}$ — количество тепла, уносимое из реактора продуктами крекинга, кДж/ч; $Q_{\text{с}}$ — количество тепла, вносимое в реактор сырьем, кДж/ч; $Q_{\text{р}}$ — количество тепла, затраченного на реакцию, кДж/ч.

Неизвестным в уравнении (27) является $Q_{\text{с}}$; если разделить $Q_{\text{с}}$ на количество сырья, поступающего в реактор за час, получаем искомую энтальпию сырья и соответствующую температуру, до которой необходимо нагреть сырье.

Активность цеолитов во много раз превышает активность аморфных алюмосиликатов, поэтому, казалось бы, можно было использовать реакторы очень небольших размеров. Однако этому препятствуют два соображения. В сбалансированной (по теплу) системе реакторного блока скорость реакций крекинга не может опережать соответствующие скорости регенерации, т. е. выжигания кокса. Кроме того, в системе крекинга катализатор является и теплоносителем, перенося тепло экзотермического процесса регенерации в реактор, где протекает эндотермический процесс крекин-

* Рассматривается система без выделения избыточного тепла в регенераторе.

га. Таким образом, оказывается необходимым, чтобы высокоактивный цеолитовый катализатор был нанесен на матрицу, что обеспечивает требуемый перенос тепла.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Современные промышленные установки каталитического крекинга бывают следующих типов:

- 1) с движущимся слоем крупногранулированного катализатора (средний размер частиц 2—5 мм);
- 2) с псевдооживленным слоем порошкообразного катализатора (максимальный диаметр частиц 120—150 мкм);
- 3) с реактором прямоточного (лифтного) типа.

Установок сменно-циклического типа — со стационарным слоем катализатора почти не сохранилось*.

При использовании активных цеолитсодержащих катализаторов в системах с псевдооживленным слоем значительная доля сырья крекируется в линии пневмотранспорта, еще не достигнув реакционной зоны. Применительно к этим новым катализаторам оказалось поэтому необходимым изменить и конструкцию реактора, заменив традиционный аппарат с псевдооживленным слоем на реактор лифтного типа. Такие установки стали преобладающими, тем более что реконструкция старых установок не представляла особых затруднений. Более сложным оказалось применение цеолитных катализаторов в реакторах старого образца — с движущимся слоем крупногранулированных частиц; использование высокоактивных катализаторов дает и здесь определенный эффект, но не позволяет использовать все их возможности.

Установки с движущимся крупногранулированным катализатором

Установки с крупногранулированным катализатором начали вводить в эксплуатацию в 1943 г. Первые зарубежные установки этого типа характеризовались механическим способом перемещения катализатора между реактором и регенератором. Для транспортирования катализатора были использованы элеваторы ковшового типа; их достоинство — возможность использовать катализатор с пониженной механической прочностью, которая в первые годы существования процесса была не на высоком уровне. Эта разновидность каталитического крекинга получила название *термофор*. Однако такой способ транспортирования катализатора оказался экономически нецелесообразным.

На аналогичных установках, спроектированных в Советском Союзе, в системе реакторного блока был предусмотрен пневмо-

* Описание этих установок можно найти в учебнике Обрядчикова С. Н. «Технология нефти», ч. II, Гостоптехиздат, 1952, с. 228—239.

менников *T-1* и *T-2*, обогреваемых соответственно легким и тяжелым газойлем каталитического крекинга, поступающими из ректификационной колонны *K-1*. Нагретое до 200—220°C сырье направляют в нагревательную трубчатую печь *П-1*, а оттуда в реактор *P-1*. Пары продуктов крекинга выводятся в ректификационную колонну *K-1*, где разделяются на газо-бензиновый погон (уходящий сверху) и два газойлевых дистиллята. Отработанный катализа-

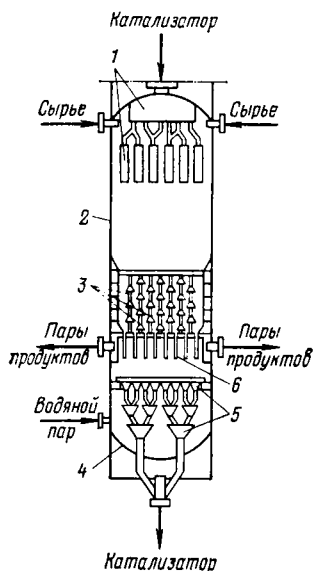


Рис. 49. Реактор с шариковым катализатором:

1 — верхний распределитель катализатора; 2 — корпус; 3 — патрубки для отвода паров (гирлянды); 4 — днище; 5 — нижний распределитель катализатора; 6 — переточные трубы.

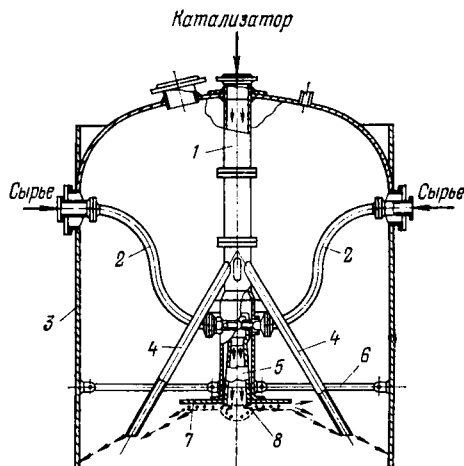


Рис. 50. Узел ввода тяжелого сырья в реактор:

1 — центральная переточная труба; 2 — сырьевая линия; 3 — корпус; 4 — боковые переточные трубы; 5 — распределитель; 6 — распорная тяга; 7 — тарелка; 8 — дозирующая диафрагма.

тор сыпается в дозер *A-2* пневмоподъемника и поднимается в сепаратор *C-3* потоком горячего воздуха из топки *П-2'* под давлением. Из сепаратора через дозер *A-2* катализатор непрерывно поступает в регенератор *P-2*.

Регенерация происходит путем контакта медленно движущегося катализатора с воздухом, подаваемым воздухоподогревателем *ПК-2'* в восемь точек по высоте регенератора. Продукты сгорания выводят с девяти сечений регенератора в дымовую трубу. Во избежание перегрева катализатора в секции регенератора (между коллекторами воздуха и дымовых газов) вмонтированы змеевики водяного охлаждения, объединенные в системе из котла-утилизатора *C-5* и водяного насоса *H-7*. Регенерированный катализатор попадает

в дозер *A-1*, проходит через пневмоподъемник в потоке горячего воздуха, выходящего из топки *П-2*, и поступает в сепаратор *C-2*, а оттуда снова в реактор *P-1* через стояк, соединяющий реактор с бункером и являющийся затвором для углеводородной фазы реакционного объема.

Предусмотрена циркуляция некоторого количества катализатора через систему отведения пыли, образующейся при его истирании. Эта система состоит из отвейвателя, циклонного сепаратора *C-4* и бункера для пыли.

На рис. 49 изображен реактор типовой отечественной установки каталитического крекинга. При проектной пропускной способности установки 800 т в сутки (по свежему сырью) диаметр реактора равен 3900 мм, общая высота 41130 мм, объем реакционной зоны от 30 до 50 м³. Аппарат изготовлен из углеродистой стали и имеет внутри обкладку из легированной стали.

Регенерированный катализатор ссыпается в реактор из бункера через стояк, причем реактор, бункер и стояк смонтированы в общем корпусе. Катализатор, перемещаясь по коническому переходу через переточные трубы, распределяется по сечению реактора. Перед пуском установки можно отрегулировать длину переточных труб в соответствии с заданным реакционным объемом, поскольку уровень катализатора совпадает с сечением среза труб. Сырье поступает в реактор в виде паров. В случае тяжелого сырья и если оно испарено только частично, жидкую его часть распыляют через форсунку непосредственно на поверхность катализатора.

Опыт эксплуатации установок на тяжелом сырье показал, что паро-жидкостную сырьевую смесь целесообразно смешивать с потоком катализатора до реакционной зоны в специальном смесителе диффузорного типа (рис. 50); при этом удается почти полностью устранить коксование внутренних стенок и переточных труб аппарата.

Прямоточное движение катализатора и сырья способствует быстрому нагреванию сырья до температуры реакции (в средней зоне реактора обычно поддерживают 440—460 °С). Катализатор движется со скоростью 4—8 мм/с, что соответствует средней длительности пребывания его в реакторе 15—20 мин. Продукты крекинга уходят из реактора через серию патрубков 3 (см. рис. 49), куда проникают через прорезы, размещенные под колпаками, чтобы предотвратить попадание в них катализатора. Пары продуктов выходят из реактора через штуцеры сборной камеры. Отработанный катализатор, отделившийся от основной массы углеводородных паров, высыпается через патрубки 5 и водяным паром, вводимым через распределительное устройство, отпаривается от механически увлеченных и адсорбированных нефтяных паров. Отпаренный катализатор стекает через сборные воронки распределителя 5, который должен обеспечивать равномерное поступательное движе-

ние частиц по высоте реактора и тем самым одинаковую срабатываемость всех порций катализатора.

Второй основной аппарат реакторного блока — регенератор. На описываемой установке регенератор многосекционный, квадратного сечения (3×3 м); общая высота его ≈ 27 м, полезный объем 115 м^3 . Внутренняя поверхность регенератора обмурована огнеупорной шамотной кладкой. Регенератор имеет восемь зон; каждая зона состоит из желобов для ввода воздуха, коробов для вывода газа и размещенного между ними (начиная с третьей зоны) змеевика водяного охлаждения, входящего в систему котла-утилизатора. Катализатор проходит регенерационный объем так же, как и в реакторе, с малой линейной скоростью; длительность регенерации от 60 до 80 мин.

Максимальная температура регенерации обычно не превышает $700\text{--}720^\circ\text{C}$, и максимум наблюдается в средней части аппарата, где кокс выгорает наиболее интенсивно. Последние порции кокса выгорают с большим трудом; при этом значительного повышения температуры не наблюдается. Конечная температура регенерированного катализатора после охлаждающих змеевиков относительно невысока и составляет $500\text{--}550^\circ\text{C}$. Производительность регенератора выражают коксосъемом — количеством кокса, сгорающего за единицу времени в единице объема (или на 1 т катализатора). При большом объеме аппарата средний коксосъем невелик — от 12 до $13 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$.

Еще одним основным аппаратом на установках каталитического крекинга является топка под давлением — подогреватель воздуха. В аппаратах такого типа (рис. 51) топливо сжигают при давлении, превышающем атмосферное, так как уходящий поток инертного газа или подогретого воздуха должен преодолеть сопротивление слоя катализатора (подвергающегося транспортированию, нагреванию или регенерации), а также местные сопротивления линий пневмотранспорта, распределительных устройств регенератора и т. д. Избыточное давление в топочном устройстве обеспечивается посредством его герметизации. Топка состоит из двух камер, заключенных в общий корпус, — камеры горения 2 и камеры смешения 4. В камере 2 происходит сгорание жидкого или газообразного топлива.

Если топка предназначена для производства инертного (не содержащего кислорода) газа, то топливо сжигают при расходе воздуха, близком к теоретическому; продукты сгорания смешиваются далее в камере смешения с основным потоком инертного газа, поступающим через штуцер в кольцевое пространство топки; в результате смешения вторичный поток нагревается до требуемой температуры. Если (как в процессе каталитического крекинга) топка служит для подогрева воздуха, то коэффициент его избытка в камере горения может быть принят более высоким, и дымовые

газы, содержащие кислород, смешивают с подогреваемым воздухом. Корпус аппарата в целом и камеры горения изготовлены из углеродистой стали; стенки камер горения и смешения выложены изнутри огнеупорным кирпичом. Снаружи аппарат покрыт теплоизоляцией.

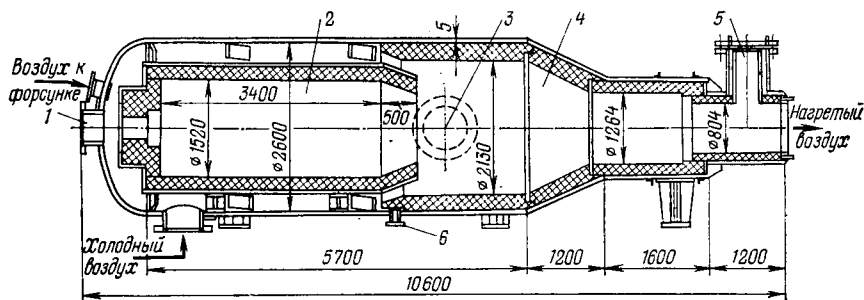


Рис. 51. Топка под давлением:

1 — штуцер для форсунки; 2 — камера горения; 3 — люк; 4 — камера смешения; 5 — штуцер для установки предохранительного клапана; 6 — дренажный штуцер.

При параллельном расположении реактора и регенератора предусмотрены три топки под давлением: одна для воздуха, подаваемого на регенерацию, и две для обеспечения горячим воздухом линий пневмотранспорта катализатора при пуске установки. Тепловое напряжение камеры горения составляет ≈ 3770 тыс. кДж/(м³·ч) [900 тыс. ккал/(м³·ч)]. Топка снабжена предохранительным клапаном, рассчитанным на возможный подъем давления в системе. Расположена топка горизонтально и крепится таким образом, чтобы была обеспечена компенсация температурного расширения корпуса и внутренних устройств. Топки под давлением аналогичной конструкции применяют и на установках с псевдоожиженным слоем катализатора, где их используют обычно только для разогрева системы при пуске. На некоторых установках такого типа топка приварена непосредственно к днищу регенератора.

В связи с утяжелением фракционного состава сырья, что потребовало более интенсивного коксосоема и повышения кратности циркуляции катализатора, а также из-за некоторых изменений в способе ввода сырья, установки описанного типа подвергались на различных заводах более или менее глубокой реконструкции. «Узким» местом установок оказались регенератор и пневмоподъемники.

Решающее значение для повышения кратности циркуляции катализатора имеют конструкция и размеры системы пневмотранспорта. Наиболее эффективны дозеры с пневматическим регулированием циркуляции катализатора (рис. 52). Основной поток транспортирующего газа (первичный воздух) поступает при избыточном

давлении и подхватывает поток катализатора из верхнего штуцера. Одновременно через нижний боковой штуцер подводят вторичный воздух, регулирующий интенсивность захвата катализатора основным потоком первичного воздуха. Вертикальные пневмоподъемники работают следующим образом. Когда катализатор сыпается в поток поднимающегося газа, он должен придти в состояние равновесия с транспортирующим газом и приобрести скорость, превышающую скорость витания частиц (см. гл. II). Поэтому нижний участок пневмоподъемника называется разгонным. В верхней части подъемника катализатор необходимо остановить; с этой целью ее изготавливают расширенной (см. бункеры-сепараторы *C-2* и *C-3* на рис. 48) или с верхней секцией, представляющей собой перевернутый усеченный конус с малым углом раскрытия. Опыт эксплуатации таких подъемников показал, что оптимальные показатели пневмотранспорта соответствуют массовой скорости подачи катализатора от 170 до 220 кг/(с·м²) и максимальной скорости его движения 14—21 м/с*.

Наиболее радикальной реконструкцией типовых установок каталитического крекинга явилась замена существующего реакторного блока совмещенным реактором-регенератором (рис. 53)**.

Сырье вводят в реактор через диффузор, описанный ранее. Значительно упрощен вывод продуктов разложения — сложные колпачковые устройства заменены сборными коробами, по которым пары поступают в кольцевой зазор между корпусами реактора и регенератора. Скорость паров в коробах и зазорах небольшая; это устраняет возможность уноса катализатора из реактора. Реактор диаметром 4,22 м выполняют из биметалла или из углеродистой стали и футеруют жароупорным торкрет-бетоном. Диффузор окружен катализаторной завесой, образованной посредством щелевого зазора между диффузором и диском-распределителем; размер зазора рассчитан на пропускание 80—95% общего количества циркулирующего катализатора.

Отработанный катализатор проходит через патрубки, вваренные в днище реакционной части аппарата и являющиеся отпарной секцией. Часть водяного пара уходит наверх и присоединяется к парам продуктов, а остальной пар уносится отпарным катализатором в затворные патрубки, разобщающие регенератор и реактор: высокий столб катализатора с паровым затвором предотвращает попадание кислородсодержащих дымовых газов в углеводородную зону реактора.

Регенератор имеет два ввода воздуха и один вывод дымовых газов. Предусмотрен противоточный ввод свежего воздуха (с са-

* Hoge A. W., Ashwell R. E., White E. A. — Petrol. Eng., 1960, v. 12, № 13, p. 32.

** Гликман Л. С. и др. — Химия и технология топлив и масел, № 11, с. 6.

мой большой концентрацией кислорода) в верхнюю зону, где концентрация кокса на катализаторе максимальна, и в нижнюю, где наиболее затруднено выгорание последних порций кокса. Воздух

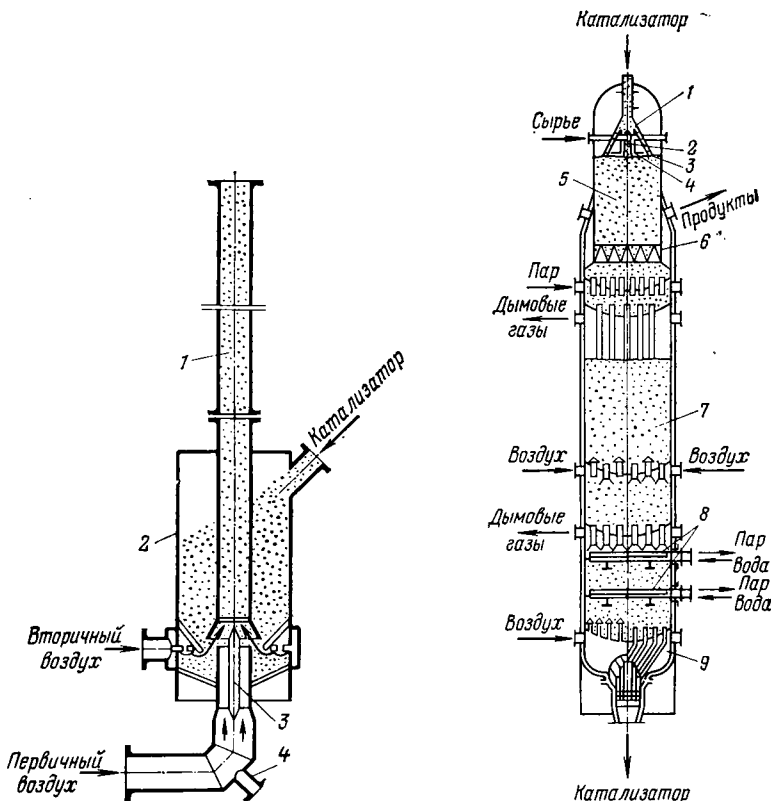


Рис. 52. Дозер крупногранулированного катализатора с пневматическим регулированием циркуляции:

1 — пневмоподъемник; 2 — корпус; 3 — направляющая; 4 — дренажный штуцер.

Рис. 53. Совмещенный реактор-генератор:

1 — головка; 2 — диффузор; 3 — периферийные точки; 4 — диск-распределитель; 5 — реактор; 6 — сборные короба; 7 — регенератор; 8 — змеевики; 9 — нижний выравниватель.

равномерно распределяется через колпачки, укрепленные на ниппелях, вваренных в верхнее и нижнее днища регенератора. Колпачковые устройства расположены равномерно по сечению аппарата и чередуются со спускными патрубками для вывода катализатора. В нижней части регенератора имеется система вывода катализатора через патрубки, расположенные по концентрическим окружностям и сообщающиеся с коническими сборниками, которые переходят в выводную линию регенератора.

Избыток тепла регенерации снимается посредством двух нерегулируемых водяных змеевиков, соединенных с системой котла-утилизатора. Из котла-утилизатора в змеевики непрерывно поступает горячая умягченная вода. Проходя через змеевики, она частично испаряется, и паро-жидкостная смесь возвращается в барабан котла-утилизатора, откуда пар выводится для потребления; расход его пополняется подачей свежей воды в котел-утилизатор. Чтобы избежать отложения солей в трубах змеевика, рекомендуется, чтобы вода испарялась на 15—20%. Давление получаемого пара (≈ 3 МПа) и связанная с ним высокая температура насыщения ($\approx 230^\circ\text{C}$) не позволяют воде переохладить катализатор. Диаметр регенератора 5,5 м, высота 27,5, общий полезный объем превышает 300 м³. Регенератор футерован жароупорным торкрет-бетоном (толщина слоя 200 мм).

На рис. 54 представлена принципиальная схема реконструированной установки 43-102. Поскольку катализатор поступает из реактора в регенератор самотеком, упрощена система пневмотранспорта, представленная одним подъемником, имеющим плавное рас-

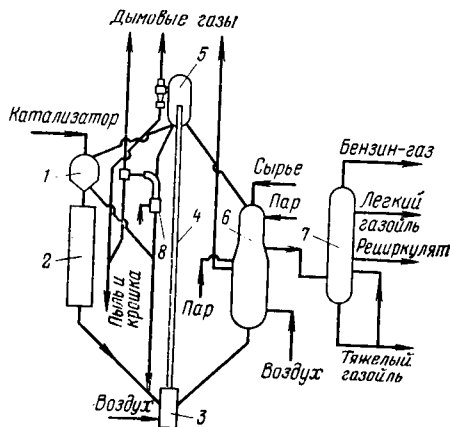


Рис. 54. Схема установки 43-102 после реконструкции:

1 — бункер свежего катализатора; 2 — емкость для катализатора (прежний регенератор); 3 — дозер; 4 — ствол пневмоподъемника; 5 — бункер-сепаратор; 6 — реактор-регенератор; 7 — ректификационная колонна; 8 — пылеотделитель.

Таблица 20. Показатели установки 43-102 до и после реконструкции

Показатели	До реконструкции	После реконструкции
Температура, $^\circ\text{C}$		
на входе сырья в реактор	490	415
в средней части реактора	445	463
в регенераторе (максимальная)	720	640
Объемная скорость, ч ⁻¹	1,3	1,4
Кратность циркуляции катализатора, т/т	1,4	4,0
Активность катализатора* (и. а.)	30	33
Содержание кокса на катализаторе, % (масс.)		
на выходе из реактора	3,5	1,2
на выходе из регенератора	0,5	0,1
Коэффициент взвеси в стволе пневмоподъемника, кг/м ³	8	21

* Аморфный катализатор.

ширяющийся ствол. В соответствии с этим, бункер-сепаратор тоже всего один. Пропускная способность пневмоподъемника катализатора увеличена в четыре раза. Практика эксплуатации одной из реконструированных установок позволила отказаться от системы водяного охлаждения в регенераторе (которая вначале была предусмотрена). При работе на аморфном алюмосиликатном катализаторе пропускная способность установки возросла в 1,5 раза, а производство бензина увеличилось в 2 раза (при работе на облегченном сырье). Повышенная кратность циркуляции и реконструкция регенератора обеспечили большую равновесную активность катализатора и низкий процент остаточного кокса на катализаторе. В табл. 20 представлены сравнительные показатели* установок 43-102 до и после реконструкции.

Достоинством системы каталитического крекинга с крупногранулированным катализатором является равномерное контактирование всех катализаторных частиц с углеводородными парами в зоне реакции и с воздухом в зоне регенерации, что приводит к одинаковой закоксованности всей массы катализатора после реактора и к одинаковому содержанию остаточного кокса на катализаторе после регенерации. В результате продолжительного пребывания катализатора в реакторе и регенераторе температурный режим реакторного блока довольно стабилен, и его регулирование облегчается.

Недостатком установок описанного типа являются ограниченные возможности системы пневмотранспорта крупногранулированного катализатора. Высокий удельный расход транспортирующего газа (не менее 1 кг на 20 кг катализатора) не позволяет иметь установок большой мощности: максимальная пропускная способность установок такого типа не превышает 4000—5000 т в сутки. Из-за длительного времени пребывания катализатора в реакционной зоне цеолитный катализатор используется в этой системе недостаточно эффективно.

Установки с псевдоожиженным слоем порошкообразного катализатора

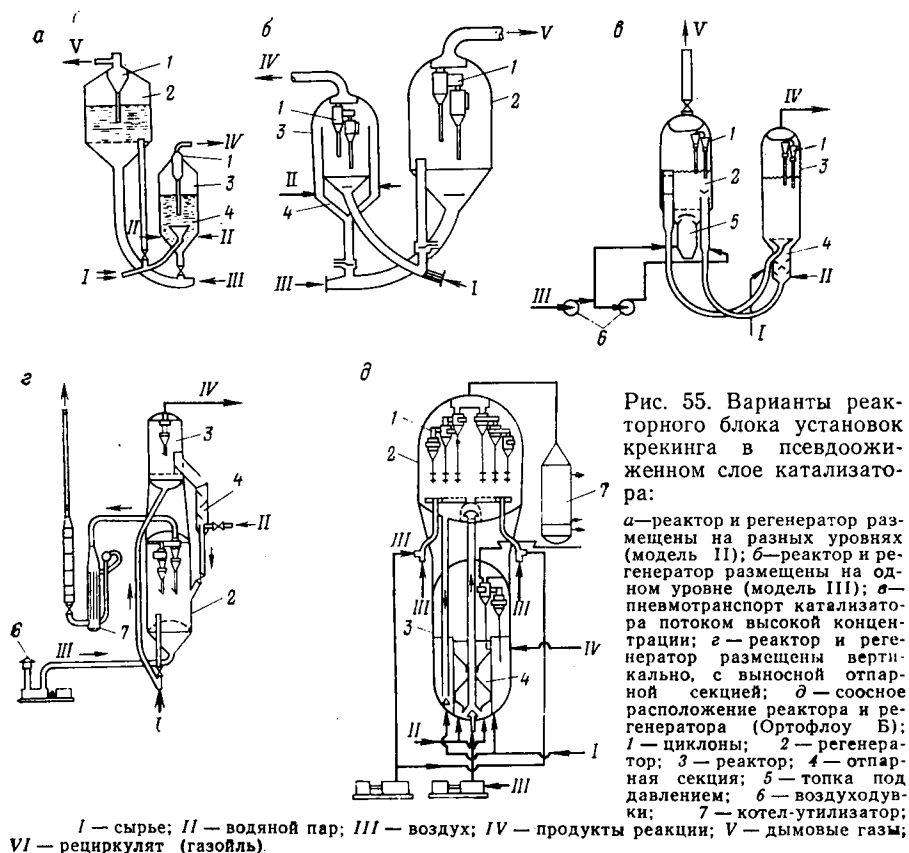
Основная аппаратура и оборудование

Варианты реакторного блока. Для крекинга в псевдоожиженном слое используют катализатор в виде частиц неправильной формы (пылевидный) или в виде мельчайших шариков (микросферический). В обоих случаях размеры частиц составляют 10—120 мкм.

Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое значительно более распространен, чем крекинг в движущемся слое крупногра-

* Соскин Д. М. и др.—Химия и технология топлив и масел, 1974, № 12, с. 8—10.

нулированного катализатора. Распространенность этого процесса объясняется его большой гибкостью, позволяющей перерабатывать разнообразное сырье и проектировать установки мощностью от нескольких сотен до 10—15 тыс. т в сутки. Для регенерации ка-



тализатора требуется более простое конструктивное оформление. В некоторых случаях обходятся без трубчатых печей: тепло, выделяющееся при регенерации, полностью используют для подогрева и крекинга сырья.

На рис. 55 показаны варианты реакторного блока установок с псевдоожиженным слоем (за рубежом установки такого типа называют установками флюид*). Общие принципы работы реакторного блока изложены в гл. II.

* От англ. fluid — жидкий, текучий; определение относится к порошкообразному состоянию катализатора.

Схема *а* отличается от схемы *б* тем, что в первом случае реактор и регенератор размещены на разных уровнях: если регенератор находится на более высоком уровне, в нем можно иметь более низкое давление (достаточное для перетока регенерированного катализатора в реактор), что снижает расход электроэнергии на привод воздуходувки. Однако при такой компоновке аппаратов высота реакторного блока достигает 60—70 м (против 30—50 м для установок типа *б* и *в*), что увеличивает капитальные затраты и металлоемкость.

Схема *б* отличается от схемы *в* в основном способом пневмотранспорта катализатора: в первом случае использован транспорт в разреженной фазе, во втором — транспорт потоком высокой концентрации (в плотной фазе), который начали применять позднее. При использовании потока высокой концентрации значительно снижается расход транспортирующего агента (водяной пар, воздух) и в связи с этим сокращается диаметр транспортирующих трубопроводов. Например, для одной зарубежной установки типа *б* мощностью 9000 т в сутки (≈ 3 млн. т в год) для подъема отработанного катализатора потребовалась линия диаметром 3,66 м; в то же время для установок типа *в* диаметр U-образных линий не превышает 1,0 м. Установки типа *в* работают без регулирующих задвижек на линиях пневмотранспорта и при значительно меньших скоростях пневмовзвеси (благодаря ее высокой плотности), что снижает абразивный износ внутренней поверхности катализаторопровода.

Для упрощения системы пневмотранспорта можно устранить одну из линий пневмотранспорта путем соосного расположения реактора и регенератора (схемы *г* и *д*). В варианте *г* реактор расположен выше, чем регенератор, и имеется выносной катализаторопровод для перетока отработанного катализатора. Регенератор размещен внизу, поэтому давление в нем должно быть повышенным, что благоприятствует регенерации, но при этом требуется увеличивать мощность воздуходувки. Установки типа *г* и *д* широко распространены за рубежом; мощность некоторых из них достигает 10 тыс. т. в сутки.

Одним из типов установок с вертикальным расположением реактора и регенератора являются установки типа Ортофлоу (со спрямленным потоком). Имеется несколько типов таких установок, различающихся взаимным размещением реактора и регенератора. Все они отличаются от схемы *г* тем, что катализаторопроводы размещены внутри регенератора или внутри реактора (схема *д*) или проходят сквозь оба аппарата.

В схеме *д* регенерированный катализатор стекает самотеком, а отработанный поднимается по осевой линии пневмоподъемника, снабженной специальной задвижкой для регулирования скорости подачи катализатора.

Вертикальное размещение аппаратов реакторного блока увеличивает высоту установки (до 45—50 м), но зато она становится более компактной, а устранение изгибов и поворотов на катализаторопроводах уменьшает их абразивный износ. По схеме типа δ^* построена, например, одна из самых мощных зарубежных установок каталитического крекинга (≈ 15 тыс. т в сутки, или 5 млн. т в год) в Делавэре (США).

Реактор. На более старых установках, работающих на менее активных аморфных катализаторах, крекинг осуществляется в псевдоожиженном слое пылевидного катализатора. Конфигурации реакторов представлены на рис. 55, а эскиз реактора одной из эксплуатируемых установок дан на рис. 56. Реактор состоит из следующих основных зон:

1) реакционная — объем, занятый «плотной фазой» псевдоожиженного слоя;

2) отпарная, где с поверхности обработанного катализатора удаляются захваченные им углеводородные пары;

3) отстойная, где пары продуктов реакции отделяются от частиц катализатора, находящегося здесь в «разреженной фазе». Окончательно частицы катализатора отделяются в циклонных сепараторах, размещенных в верхней части отстойной зоны.

В реакционную зону непрерывно поступает смесь регенерированного горячего катализатора и сырья. Псевдоожиженный слой образуется посредством потока паров, поступающих с катализатором через распределительную решетку или через форсунки-распылители. Объем слоя рассчитан на длительность пребывания катализатора в реакторе 2—10 мин. При этом диаметр аппарата должен быть таким, чтобы скорость паров над слоем составляла 0,4—0,7 м/с. Высота псевдоожиженного слоя, определяющая продолжительность реакции, зависит от качества сырья и активности катализатора: при наличии утяжеленного, легкоразлагающегося сырья и высокоактивных катализаторов требуется минимальный уровень слоя, и наоборот. Плотность слоя в реакторе составляет 400—450 кг/м³.

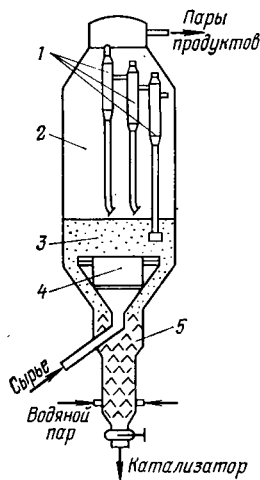


Рис. 56. Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора:

1 — циклоны; 2 — отстойная зона; 3 — псевдоожиженный слой; 4 — распределительное устройство; 5 — отпарная секция.

* За рубежом этот тип схемы называется Ортофлору Б.

Отработанный катализатор непрерывно стекает в отпарную секцию. Плохое отпаривание катализатора приводит к увеличению потерь сырья, повышению выхода кокса и содержания в нем водорода, а последнее требует больших расходов воздуха на регенерацию*. Повышенное содержание водорода в коксовых отложениях может привести к местным перегревам катализатора, так как теплота сгорания этих отложений будет выше, чем у «сухого» кокса. Поэтому работе отпарной секции уделяется большое внимание.

Конструкции отпарных секций весьма разнообразны, они в основном определяют конфигурацию всего реактора. Так, на установках типа Ортофлоу цилиндрическая отпарная секция помещена в центр реактора, и отработанный катализатор перетекает в нее через щели в стенке (см. рис. 55, д). В реакторах типа *в* и *г* отпарная секция выносная и снабжена перегородками или серией уголков, приваренных в шахматном порядке для увеличения времени отпаривания. При больших размерах реактора в отпарной секции для создания наилучших условий контакта пара и катализатора имеются еще радиальные перегородки, и пар подают отдельно в каждый отсек. В отпарной секции происходит псевдооживление (иногда слабое), приближающее режим движения катализатора к поршневому, т. е. не сопровождающемуся перемешиванием. Длительность пребывания катализатора в отпарной секции 1—3 мин; расход пара 0,2—0,7% на катализатор. Удельная нагрузка отпарных секций различных конструкций колеблется от 2500 до 4100 кг/(мин·м²).

Неблагоприятный режим отпаривания может увеличить закоксованность катализатора в отпарной секции за счет углубления реакций уплотнения в десорбированном слое. Установлено, что основная масса паров, увлеченных катализатором, приходится на свободный объем между частицами, а доля продуктов уплотнения, адсорбированных в порах и выжигаемых с поверхности, в 10—15 раз меньше. Это позволяет рекомендовать максимальную плотность слоя катализатора в отпарной секции**.

Высота отстойной зоны реактора определяется возможностью размещения там циклонов и их эффективной работы. Обычно диаметр отстойной и реакционной зон реактора одинаков; иногда отстойную зону делают расширенной для уменьшения уноса катализатора. Для улавливания катализатора, захватываемого парами продуктов реакции, на современных установках используют круп-

* Расход кислорода на сгорание 1 масс. ч. водорода втрое больше, чем для углерода: при повышении концентрации водорода в коксе с 5 до 10% расход кислорода увеличивается с 2,93 до 3,20 кг на 1 кг кокса, и соответственно расход воздуха возрастает с 12,63 до 13,80 кг на 1 кг.

** Данные М. А. Танатарова, М. Х. Левинтера, Р. К. Галикеева.

ные циклонные сепараторы (рис. 57) диаметром 0,5 м и более, устанавливаемые в одну или две ступени. Для эффективной работы циклонов необходим ряд условий, из которых наиболее важными являются равномерное псевдоожижение катализатора, достаточно большая скорость поступления паров в циклоны (≈ 18 м/с)

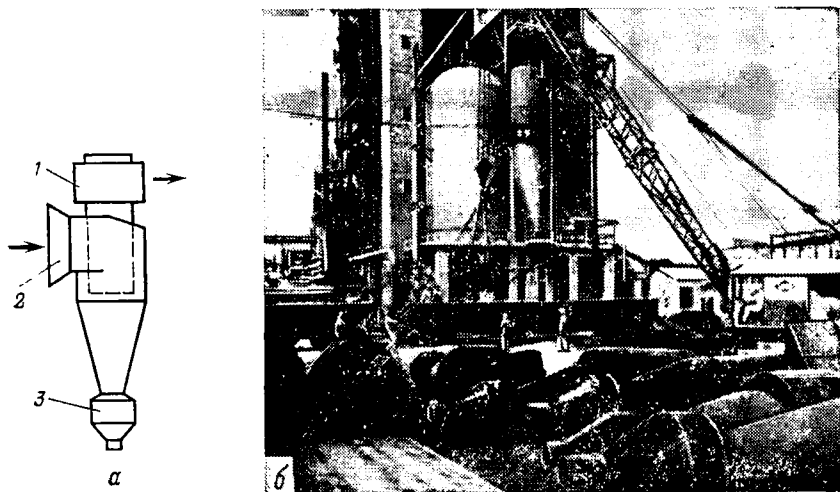


Рис. 57. Циклонные сепараторы:

а — эскиз циклонного сепаратора типа НИИОГАЗ (1 — выпускной штуцер; 2 — раструб входного патрубка; 3 — бункер); б — внешний вид демонтированных циклонных сепараторов.

и определенная запыленность потока, обычно указываемая в нормативах на данный тип циклонов.

Внутренняя поверхность реактора подвержена абразивному воздействию катализатора и коррозионному влиянию паров. Эти два фактора, действуя совместно и усиливая друг друга, обуславливают высокие требования к материалу стенок реактора и его внутренних деталей: применяют внутреннюю монолитную облицовку стенок торкрет-бетоном, а корпус изготавливают из углеродистой стали. Внутренние устройства (решетка, циклоны) имеют иногда жаростойкие покрытия на участках, подвергающихся наибольшему износу.

Внедрение цеолитсодержащих катализаторов внесло значительные изменения в устройство реакторного блока. Высокая активность цеолитов заставила отказаться от традиционного псевдоожиженного слоя и использовать реакторы лифтного типа или комбинировать их с псевдоожиженным слоем. Можно назвать следующие модификации процесса на цеолитных катализаторах: 1) крекинг в одном лифт-реакторе; 2) крекинг в двух лифт-реакторах;

3) последовательный крекинг в лифт-реакторе и в псевдоожиженном слое; 4) крекинг в лифт-реакторе и параллельно в лифт-реакторе и псевдоожиженном слое. Вариант 2 довольно редок и используется в том случае, когда требуется особо глубокий крекинг рециркулята. Варианты 3 и 4, называемые иногда гибридными, распространены довольно широко.

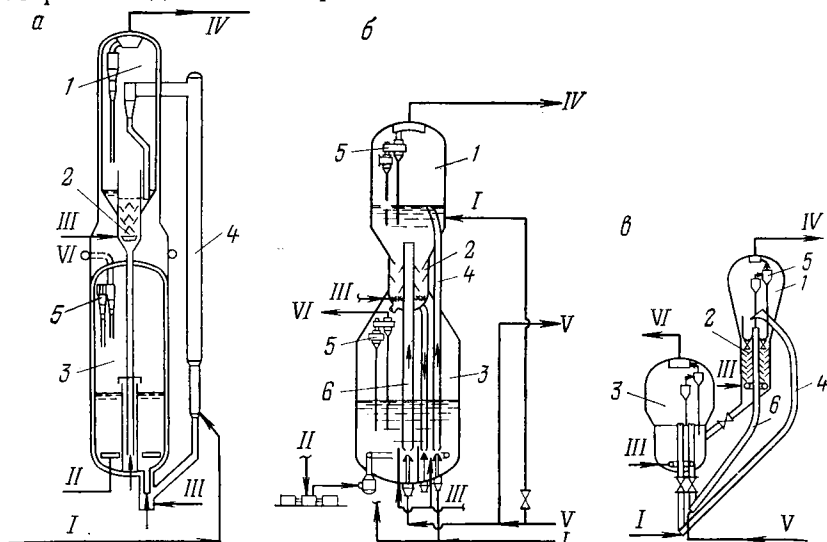


Рис. 58. Варианты (а, б и в) реакторов лифтного типа:

I — реактор-сепаратор катализатора; 2 — отпарная секция; 3 — регенератор; 4 — лифт-реактор свежего сырья; 5 — циклоны; 6 — лифт-реактор рециркулята; I — сырье; II — воздух; III — водяной пар; IV — продукты реакции; V — рециркулят из колонны; VI — дымовые газы.

Некоторые из этих вариантов представлены на рис. 58. Практически все эксплуатируемые ранее установки с псевдоожиженным слоем катализатора подверглись реконструкции. На рис. 58,а бывший реактор состоит только из отстойной и отпарной зон, а вся реакция протекает в пневмоподъемнике. На рис. 58,б свежее сырье крекируется в лифтном реакторе, но реакция завершается в псевдоожиженном слое, уровень которого значительно ниже, чем на старых установках (1—1,5 м против 5—6 м). На рис. 58,б и 58,в свежее сырье и рециркулят подают по разным линиям: продукты крекинга свежего сырья быстро отделяются от катализатора и через циклоны уходят из отстойной зоны, а крекинг рециркулята завершается в псевдоожиженном слое.

В качестве примера можно привести данные о реконструкции отечественной установки 1-А, запроектированной как установка с псевдоожиженным слоем катализатора. Проектная технологическая схема установки представлена на рис. 59. Установка характеризуется разновысотным расположением реактора и регенератора, наличием трубчатой нагревательной печи и змеевиков-холодильников

в регенераторе. Улавливание катализатора осуществляется в циклонах и электрофильтрах. В результате опыта эксплуатации, а также в связи с внедрением цеолитных катализаторов установка подвергалась поэтапной реконструкции.

Реконструкция реактора была направлена в основном на уменьшение объема реакционной зоны с соответствующим увеличением массовой скорости подачи сырья. Вначале этот объем был сокращен примерно в 3,5 раза (с 310—320 до 90 м³); от псевдоожиженного слоя в цилиндрической части отказались. Впоследствии конусное устройство было заменено цилиндром (стакан), позволив-

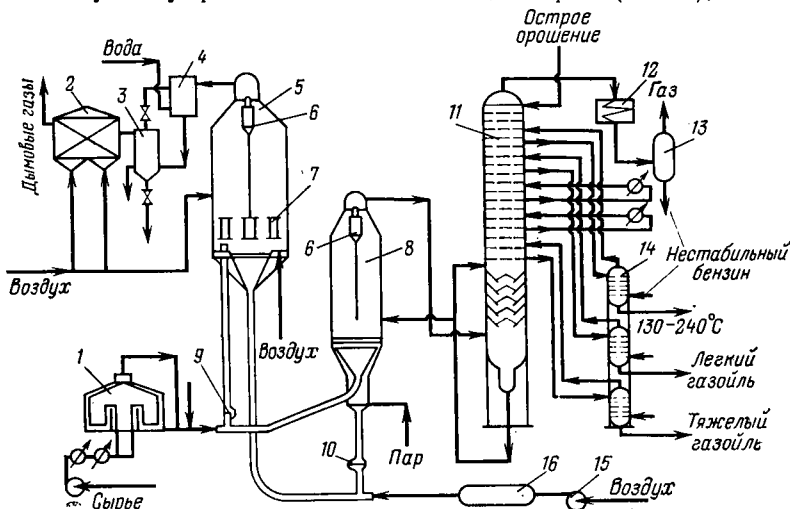


Рис. 59. Схема установки 1-А:

1 — трубчатая печь для предварительного подогрева сырья; 2 — электрофильтр; 3 — увлажнитель; 4 — котел-утилизатор; 5 — регенератор; 6 — циклоны; 7 — холодильник; 8 — реактор; 9, 10 — запорные устройства; 11 — ректификационная колонна; 12 — конденсатор; 13 — газосепаратор; 14 — отпарная колонна; 15 — воздухоудувка; 16 — воздухоподогреватель.

шим еще больше уменьшить объем реакционной зоны и улучшить режим ввода сырья и катализатора. Был разработан проект реконструкции установок 1-А, известных сейчас как установки 1-А/1-М.

На рис. 60 представлен эскиз нижней части реконструированного реактора: транспортная линия удлинена и на верхнем конце ее установлен конусный отражатель. Пары вместе с катализатором выходят в слой через окна в транспортной линии. При высокой активности катализатора высота его слоя может не превышать высоту выступающего над решеткой распределителя (1,1 м на рис. 60), а в случае необходимости высоту слоя увеличивают. Большое внимание было уделено эффективному отпариванию катализатора, для чего нарастили отпарную секцию (десорбер) и установили в ней каскадные тарелки, увеличивающие время пребывания катализатора в этой зоне реактора.

На некоторых установках 1-А переделан пневмотранспорт на систему с U-образными транспортирующими линиями. Одна из подобных установок переведена на двухступенчатую систему крекинга: в линии с описанным выше распределителем происходит крекинг свежего сырья, а выше, в псевдоожиженном слое, идет крекинг рециркулята.

Регенератор. Схематические изображения регенераторов представлены на рис. 55 и 58. Эскиз одного из регенераторов дан на рис. 61. Как правило, диаметр регенератора больше, чем диаметр

реактора, так как на сжигание 1 кг кокса расходуется много (в среднем 11—12 кг) воздуха, занимающего при температуре регенерации (620—670 °С) и невысоком давлении в аппарате значительный объем, превышающий объем паров в реакторе. По конструктивному оформлению регенераторы некоторых систем близки к реакторам. Существенным элементом регенератора является

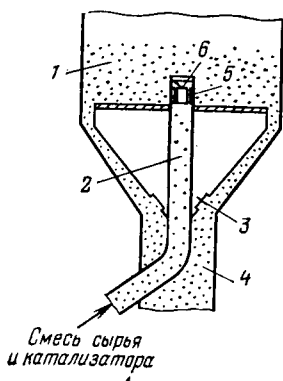


Рис. 60. Нижняя часть реконструированного реактора:

1 — псевдооживленный слой; 2 — лифт-реактор; 3 — конусное устройство; 4 — спускной стояк; 5 — окно для вывода смеси; 6 — конусный отражатель.

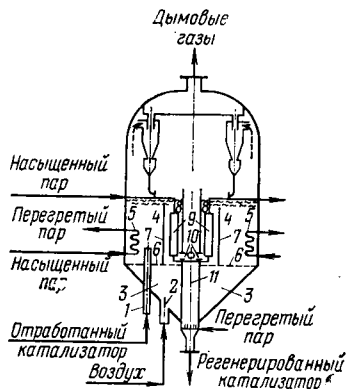


Рис. 61. Регенератор с двухступенчатой регенерацией катализатора:

1 — линия ввода отработанного катализатора; 2 — линия ввода воздуха; 3 — подрешеточная зона; 4 — зона I степени регенерации; 5, 9 — паровые змеевики для отвода избыточного тепла регенерации; 6 — решетка; 7 — цилиндрическая перегородка; 8 — зона II степени регенерации; 10 — отверстия для вывода регенерированного катализатора; 11 — зона десорбции и вывода катализатора.

распределительное устройство, предназначенное для ввода воздуха и взвеси катализатора.

На большинстве установок катализатор вводят в регенератор отдельным потоком воздуха, количество которого составляет 10—25% от общего расхода; остальной воздух, необходимый для горения кокса, поступает через распределительное устройство — решетку или маточник. Максимальное сокращение доли воздуха, идущего на транспортирование, весьма целесообразно, так как при этом снижается диаметр катализаторопроводов, уменьшается их эрозия, а также сокращается расход энергии на привод воздухоудовки, поскольку уменьшается сопротивление, преодолеваемое основной массой воздуха. Опыт эксплуатации промышленных установок показал, что регенерация успевает достаточно полно пройти за 5—7 мин. При этом удельный коксоусъем колеблется в широких пределах — от 20 до 45 кг кокса в час на 1 т катализатора.

Очень важно распределять воздух по сечению регенератора равномерно; в противном случае наблюдаются плохое псевдооживление, унос катализатора и проскок кислорода через слой, вызы-

вающий догорание СО в отстойной зоне. «Живое» сечение решеток составляет от 1—1,5% (при вводе только воздуха) до 3% (при вводе взвеси). В верхней части регенератора расположены двухступенчатые, а чаще трехступенчатые циклоны, снабженные устройствами для впрыска воды и подачи водяного пара в случае подъема температуры, вызванного догоранием СО. Опасность догорания СО в верхней части регенератора может быть предотвращена при автоматическом контроле концентрации кислорода в продуктах сгорания.

Отмеченная высокая чувствительность цеолитного катализатора к отложениям кокса привлекла особое внимание к работе регенератора. Цеолитовый катализатор дает хорошие результаты, если количество кокса на нем невелико, — после реактора оно не должно превышать 1—1,4%, после регенератора 0,05—0,10%.

В связи с интенсификацией процесса регенерации температура в регенераторе была поднята до 650—700 °С, а давление воздуха до 0,2—0,3 МПа. Повышение температуры увеличило разность температур между зонами регенерации и реакции и тем самым сократило кратность циркуляции катализатора. В то же время стали стремиться снизить время пребывания катализатора в регенераторе, чтобы снизить возможность его термического дезактивирования. Так, на одной зарубежной установке* сузили нижнюю часть регенератора, поместив туда цилиндр и переходный конус, соединяющий этот цилиндр с основным корпусом регенератора. Таким образом, скорость дымовых газов над слоем осталась прежней (0,52 м/с), а в нижней части регенератора удвоилась. В итоге масса регенерируемого катализатора, соответственно время его пребывания в регенераторе и количество остаточного кокса сократились вдвое. Для достижения этих показателей температуру регенерации повысили с 616 до 638 °С.

Большое значение приобретает секционирование слоя в регенераторе. На рис. 61 дан эскиз регенератора с двухступенчатой регенерацией катализатора, относящийся к отечественной установке 43-103. Отработанный катализатор вводят в первую по ходу кольцеобразную зону 4 прямооток с воздухом, поступающим в эту зону через решетку 6. В зоне 4 должно выгорать около 80% кокса. Частично отрегенированный катализатор перетекает через цилиндрическую перегородку 7 в зону 8, где осуществлен противоток воздуха и катализатора; поток катализатора упорядочен вертикальными перегородками и паровыми змеевиками 9. Паровые змеевики 5 и 9 служат для съема избыточного тепла регенерации.

Важным параметром регенерации является соотношение между количеством СО и СО₂ в продуктах сгорания кокса. Повышение температуры сгорания кокса в регенераторах современных уста-

* Ewing R. C.— Oil a. Gas J., 1969, v. 67, № 15, p. 130—133.

новок привело к некоторому снижению доли СО: соотношение $\text{CO}_2 : \text{CO}$ возросло до 1,3 против 1,0 в более раннем периоде. Интенсификация горения кокса должна сопровождаться тщательным

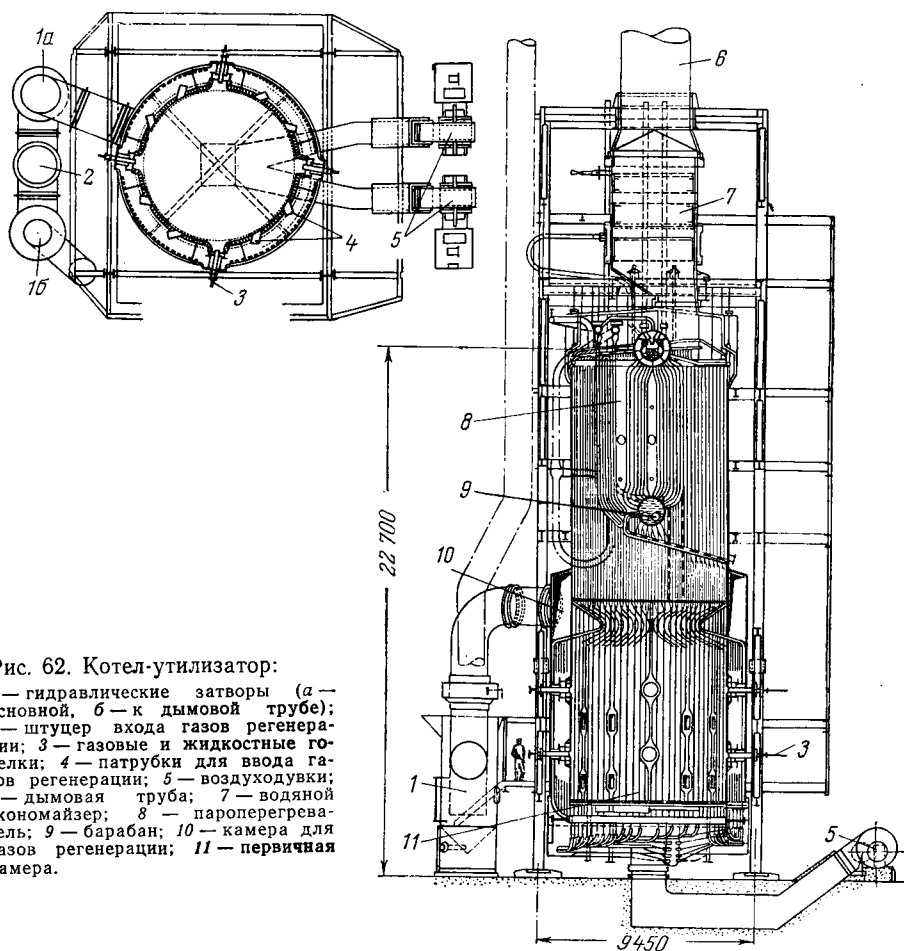


Рис. 62. Котел-утилизатор:

1 — гидравлические затворы (а — основной, б — к дымовой трубе); 2 — штуцер входа газов регенерации; 3 — газовые и жидкостные горелки; 4 — патрубки для ввода газов регенерации; 5 — воздухоподушки; 6 — дымовая труба; 7 — водяной экономайзер; 8 — пароперегреватель; 9 — барабан; 10 — камера для газов регенерации; 11 — первичная камера.

автоматическим контролем, обеспечивающим отсутствие свободного кислорода над слоем катализатора. Догорание СО в зоне отстоя приносит большой ущерб внутренним устройствам регенератора, в первую очередь циклонам. При работе установок на тяжелом сырье и на аморфном алюмосиликатном катализаторе старого типа, где коксоотложения были больше, чем на цеолитном, высокое соотношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ считалось положительным фактором, обеспечивающим более мягкий режим регенерации.

Тепло, выделяющееся при сгорании СО до CO_2 , иногда используют в специальных котлах-утилизаторах для получения пара высокого давления. Однако эти котлы дороги и не всегда рентабельны, так как требуют сжигания дополнительного топлива, чтобы обеспечить самовоспламенение оксида углерода, разбавленного инертными продуктами сгорания. В дымовых газах с установок, не оснащенных котлами-утилизаторами, содержится до 5—7% (об.) СО.

Одним из мероприятий, способствующих безвреживанию продуктов сгорания кокса, является применение промоторов, способствующих полному догоранию СО до CO_2 в самом регенераторе. При этом достигается остаточное содержание СО в дымовых газах ниже 0,05% при глубокой регенерации катализатора. Лучшие промоторы догорания СО — тяжелые металлы (Fe, Ni, Ti).

Корпус регенератора изготавливают из углеродистой стали и футеруют монокристаллической огнеупорной изоляцией, которая может противостоять высокотемпературной окислительной среде.

Котлы-утилизаторы. Помимо котлов-утилизаторов теплообменного типа, установленных на потоке дымовых газов из регенератора, некоторое распространение получили котлы-утилизаторы с дожиганием оксида углерода (рис. 62).

В газах регенерации содержится в среднем 5—7% (об.) СО; остальное представляет собой смесь инертных компонентов — азота, диоксида углерода и водяного пара. При такой низкой концентрации СО может сгорать только в присутствии специальной катализирующей насадки или с затратой дополнительного топлива. Затрата дополнительного топлива оправдывается лишь в том случае, если на заводе имеется потребность в паре высокого давления. Однако выбрасывать дымовые газы с высоким содержанием СО в атмосферу недопустимо, и при отсутствии котла-утилизатора используют дымовые трубы с увеличенной высотой.

Котел для дожигания СО (рис. 62) состоит из цилиндрической топки (первичная камера) 11 и печи-пароперегревателя 8, снабженного водяными змеевиками. Газ, содержащий СО, вводят через тангенциально направленные патрубки 4, симметрично расположенные по окружности аппарата на двух или трех уровнях. Газовые горелки смонтированы над вводами газа, содержащего СО. Верхняя секция печи представляет собой обычный водотрубный котел с экономайзером 7. Регенератор крекинг-установки соединен гидравлическими затворами 1 с топкой котла и с дымовой трубой (гидравлические затворы заменяют шиберы). Минимальная температура в топке котла, обеспечивающая воспламенение газа, содержащего СО, и достаточно быстрое и устойчивое горение, составляет $\approx 1000^\circ\text{C}$.

Существуют котлы производительностью 200 т пара и более в час. Обследование котлов-утилизаторов, имеющихся на крекинг-

установках с псевдооживленным слоем катализатора, показывает, что к. п. д. котлов составляет 66—87%. Вырабатываемый пар имеет давление ≈ 4 МПа; он может быть использован в паротурбинных приводах к воздуходувкам и насосам.

Электрофилтры. На некоторых установках для более полного извлечения катализатора применяют электрофилтры — горизонтальные аппараты с коронирующими и осадительными электродами. В аппарате использован постоянный ток высокого напряжения. Этот ток подводят к коронирующим электродам (вертикально натянутые провода). В газе между электродами создается электрическое поле; ионы, образующиеся в области коронирующего электрода, ионизируют катализаторную пыль, которая оседает на осадительных электродах и специальными встряхивающими механизмами сбрасывается в бункер электрофилтра. Температура газа в электрофилтре 200—300 °С; газ попадает туда после котла-утилизатора и увлажнителя.

Электрофилтры применяют не на всех установках. Иногда система из трехступенчатых циклонов оказывается достаточной для хорошего улавливания катализаторной пыли. Однако в связи с повышением требований к чистоте атмосферы на некоторых новых установках предусмотрены электрофилтры (см. описание установки 43-107).

Технологические схемы установок

Ниже описана технологическая схема установки каталитического крекинга с псевдооживленным слоем катализатора и вертикальным секционированным регенератором (рис. 63)*. Установка рассчитана на переработку дистиллята (350—500 °С) вакуумной перегонки нефти. Сырье, нагретое в печи *П-1* до 350 °С, вводят в поток регенерированного катализатора перед его входом в реактор *Р-1*. Полное испарение и частичное превращение сырья происходят еще до поступления взвеси в псевдооживленный слой, а в этом слое каталитический крекинг завершается. Отработанный катализатор уходит в нижнюю, суженную отпарную секцию-десорбер, где из пор закоксованного катализатора отпариваются летучие углеводороды.

Отпаренный закоксованный катализатор транспортируют в регенератор *Р-2*. Чтобы поддержать движение, в основание восходящей части линии пневмотранспорта дуют воздуходувкой *В-3* часть воздуха, направляемого в регенератор для сжигания кокса. Снижение концентрации твердой фазы на этом участке обеспечивает устойчивый транспорт отработанного катализатора. Регенерированный катализатор возвращается из регенератора *Р-2* в ре-

* Данные В. В. Маншилина.

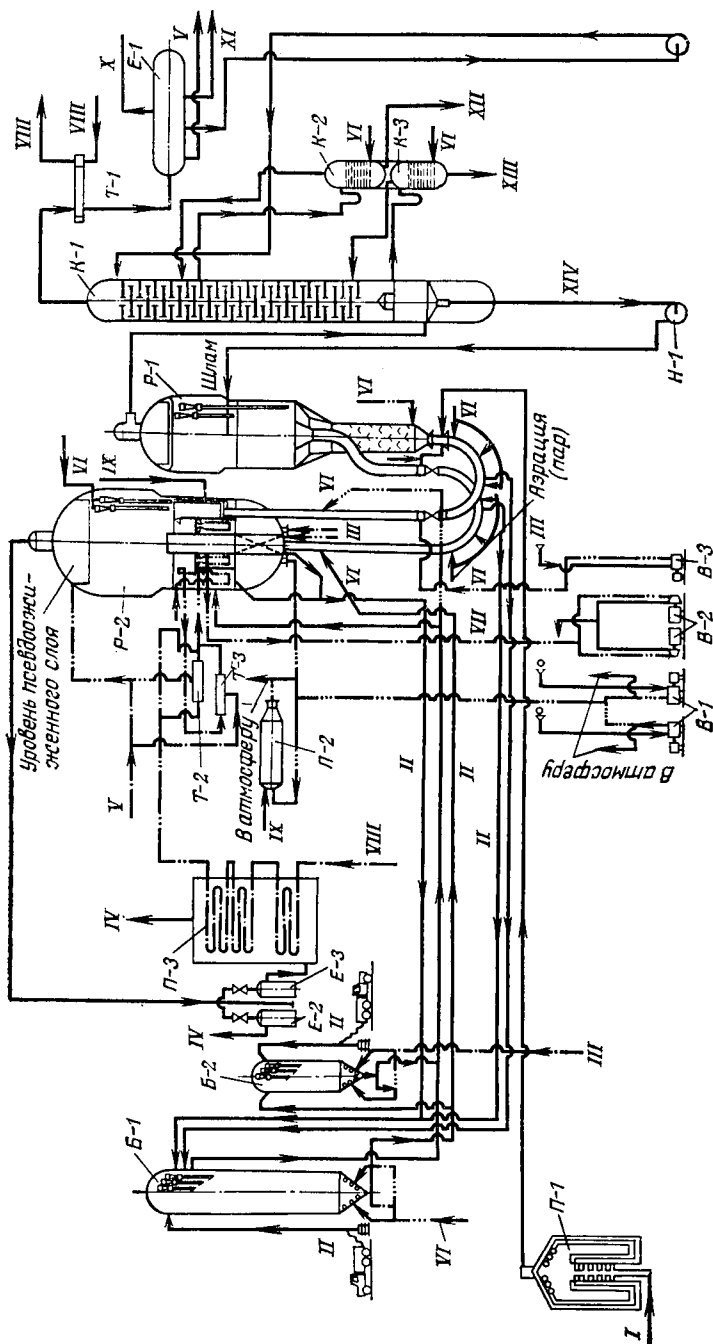


Рис. 63. Схема установки 43-103 каталитического крекинга с пневмотранспортом катализатора потоком высокой концентрации:

П-1 — печь; П-2 — реактор; Р-2 — регенератор; К-1 — ректификационная колонна; К-2 — отпарная секция легкого газойля; К-3 — отпарная секция тяжелого газойля; Е-1 — газодооделитель; П-2 — тонка под давлением; П-3 — топка под давлением; Б-1, Б-2 — катализаторные емкости; Е-2, Е-3 — гидравлические затворы, направляющие дымовые газы в атмосферу или в котел-утилизатор; Т-1 — холодильник-конденсатор; Т-2 — увлажнитель пара; Т-3 — камера охлаждения пара; Н-1 — шламмовый насос; В-1, В-2, В-3 — воздушники; В-1 — сырье (вакуумный газойль); П — катализатор; III — воздух; IV — дымовые газы; V — конденсат; VI — перегретый пар; VII — газый высокого давления; VIII — вода; IX — топливо; X — жирный газ; XI — нестабильный бензин; XII — легкий газойль; XIII — тяжелый газойль; XIV — катализаторный шлам.

актор. Пары, образующиеся при контакте сырья с катализатором, снижают концентрацию твердой фазы; в результате обеспечивается движущий импульс в линии регенерированного катализатора.

В связи с переходом на цеолитсодержащие катализаторы и реакторы лифтного типа описываемый реактор также подвергся некоторой реконструкции — снизили уровень псевдоожиженного слоя и усовершенствовали устройство для ввода смеси катализатора и сырья.

Пары продуктов крекинга и сопутствующий им водяной пар покидают псевдоожиженный слой реактора при 490—500 °С и $\approx 0,18$ МПа, проходят циклонные сепараторы и направляются в ректификационную колонну *K-1*. Основная масса катализаторной мелочи отделяется в циклонах и возвращается в псевдоожиженный слой; самые мелкие частицы пыли уносятся в ректификационную колонну и отмываются в ее нижней части циркулирующей флегмой, образуя шлам. Из колонны *K-1* выходят два боковых погона. Нижний представляет собой тяжелый каталитический газойль с н. к. = 350 °С. Этот продукт можно направить на повторный крекинг в смеси со свежим сырьем. Верхний боковой погон — легкий каталитический газойль с пределами выкипания 195—350 °С. Бензин и газ вместе с водяным паром выходят с верха колонны *K-1*. В конденсаторе-холодильнике *T-1* образуются конденсаты нестабильного бензина и водяного пара, расслаивающиеся в газовододелителе *E-1*. Нестабильный бензин и равновесный с ним жирный газ направляют в систему газодифракционирования (на схеме не показана).

Для сброса катализатора из реактора и регенератора при регулярных и аварийных остановках имеется емкость *B-1*; для подпитки системы свежим катализатором и для регулирования его уровня в реакторе предусмотрена емкость *B-2*.

Газы, выходящие из регенератора при ≈ 600 °С, содержат значительные количества оксида углерода и несут большой запас тепла. Использование этого тепла, особенно после дожигания оксида углерода, позволяет получить в котле-утилизаторе *П-3* значительное количество водяного пара при ≈ 4 МПа.

Чтобы обеспечить точность регулировки отвода избыточного тепла из псевдоожиженного слоя в регенераторе *P-2*, в змеевики регенератора подают не воду, а насыщенный пар из увлажнителя *T-2*. Пар, перегретый в первой секции змеевиков, охлаждают, впрыскивая водный конденсат в камеру *T-3*, до требуемой температуры и подают во вторую секцию, где он вновь нагревается. По выходе из второй секции пар идет в паровую турбину компрессора углеводородного газа, направляемого на газодифракционирование.

Для разогрева регенератора при пуске установки имеется топка *П-2*, где нагревают воздух, направляемый в регенератор. Когда

температура катализатора в регенераторе достигает 300°C , топку П-2 отключают, и подают топливо непосредственно в псевдоожиженный слой регенератора, вплоть до выхода на нормальный режим.

Скорость циркуляции катализатора регулируют, изменяя количество воздуха, подаваемого на транспортирование отработанного катализатора. Поскольку на циркуляцию катализатора влияют колебания давления в реакторе Р-1 и в регенераторе Р-2, разность давлений между этими аппаратами поддерживается постоянной при помощи автоматически регулируемой задвижки на дымовой трубе регенератора.

Как и на любой установке с псевдоожиженным слоем, давление в аппаратах и высота их размещения должны быть выбраны с таким расчетом, чтобы имелся некоторый положительный градиент давления со стороны того аппарата, откуда перемещается катализатор.

Принципиальным недостатком процессов в псевдоожиженном слое является режим, близкий к режиму идеального перемешивания. В результате коэффициент использования катализатора был относительно низок. Для устранения этого недостатка была предложена (Д. И. Орочко с сотр.) схема реакторного блока, в котором общий объем псевдоожиженного слоя распределяется по тарелкам; при этом пары или газы движутся в противотоке с гранулированным материалом. Эскиз ступенчато-противоточного реакторного блока такого типа показан на рис 64. По данным авторов, интенсивность регенерации в этом аппарате в 9—12 раз, а интенсивность крекинга в 2—3 раза выше, чем в обычном. Принцип секционирования слоя нашел отражение в проектных разработках отечественных вариантов крекинг-установок.

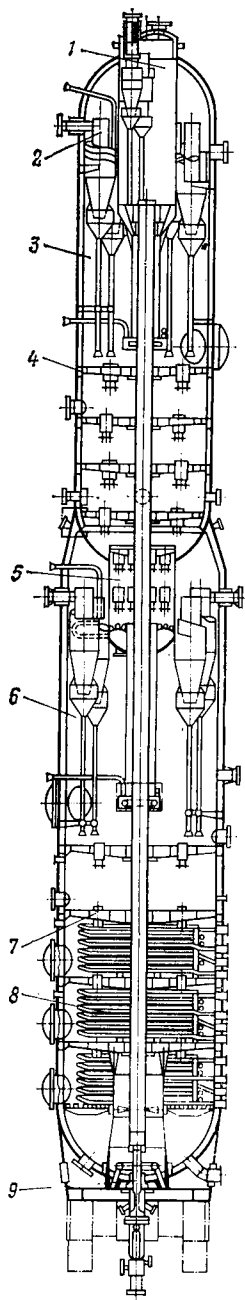


Рис. 64. Ступенчато-противоточный реактор:

1 — бункер-сепаратор; 2 — двойной циклон реактора; 3 — реактор; 4 — тарелка реактора; 5 — отпарная зона; 6 — регенератор; 7 — тарелка регенератора; 8 — змеевики водяного охлаждения; 9 — захватное устройство.

Секционирование слоя позволяет повысить эффективность контакта паров и катализатора, так как, в противоположность сплошному псевдоожиженному слою, каждая секция работает при меньшем изменении состава входящих и выходящих паров. Противоток катализатора и паров позволяет наиболее активному свежему катализатору контактировать с наиболее каталитически стабильными парами и, наоборот, частично отработанный катализатор встречается с потоком паров наименее устойчивого свежего сырья.

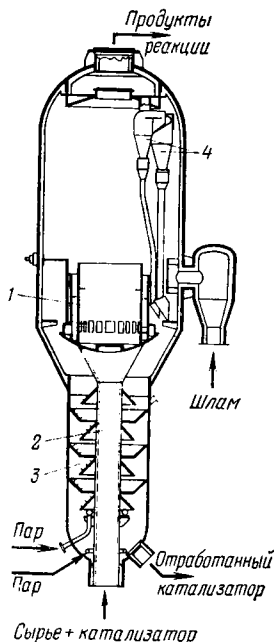


Рис. 65. Реактор установки 43-107:

1 — зона псевдоожиженного слоя; 2 — лифт-реактор; 3 — отпарная секция реактора; 4 — циклоны.

Установка ступенчато-противоточного каталитического крекинга (СПКК) была скомбинирована с блоком каталитического крекинга в прямоточном реакторе лифтного типа (данные Д. И. Орошко, Т. Х. Мелик-Ахназарова и др.). Продукты после прямоточного реактора отделяются от катализатора и поступают в реактор СПКК, где процесс углубляется. В системе происходит, таким образом, циркуляция двух потоков катализатора. Повышение селективности такого двухступенчатого процесса подтверждается тем, что при увеличении выхода бензина и других целевых продуктов и при росте общей глубины превращения сырья остался неизменным выход кокса.

Установки каталитического крекинга довольно часто комбинируют с процессами предварительного обогащения сырья или продуктов крекинга. Так, имеется отечественная схема каталитического крекинга (тип 43-107), в состав которой входят следующие блоки: гидроочистка вакуумного дистиллята, каталитический крекинг, ректификация и газофракционирование продуктов крекинга*.

Блок каталитического крекинга работает на цеолитсодержащем катализаторе, обеспечивающем получение до 50% высокооктанового компонента автомобильного бензина, фракцию дизельного топлива (легкий газойль), тяжелого газойля (котельное топливо, сырье для производства сажи или для коксования) и компонентов углеводородного газа (сухой газ-топливо, бутан-бутиленовая фракция — сырье для алкилирования, пропан-пропиленовая — сырье для получения полипропилена). Предварительная гидроочистка сырья повышает выход

* Макарьев С. В. и др. — Труды ГрозНИИ, вып. 30, 1976, с. 72—76; Нефтепереработка и нефтехимия, 1978, № 11, с. 18—20.

целевых продуктов крекинга (в частности, автомобильного бензина на 8%) и уменьшает выход кокса на 20% считая на продукт.

Эскиз реактора дан на рис. 65. Свежее сырье и рециркулят крекируются (вместе или раздельно) в лифтом реакторе, заканчивающемся зоной 1 псевдоожиженного слоя. Регенерацию катализатора проводят в двухзонном регенераторе (типа рис. 61).

Принципиальная схема этой установки дана на рис. 66. Сырье, пройдя блок гидроочистки, после стабилизации подогревается в теплообменниках и печи 1 и поступает в колонну 2 для отгонки легких фракций, образовавшихся при гидроочистке. Остаток после отгонки, имеющий н. к. $\approx 200^\circ\text{C}$, подают насосом 8 через печь 1 к основанию подъемника (лифт-реактор) 11. Температура в реакторе $515\text{--}545^\circ\text{C}$, время контакта несколько секунд. Сюда же из регенератора 6 ссыпается регенерированный катализатор и вниз подается водяной пар. Катализатор, взвешенный в смеси паров сырья и водяного пара, через решетку на конце подъемника 11 попадает в реактор 10. Там пары продуктов крекинга отделяются от катализатора, который ссыпается в отпарную секцию, снабженную перегородками для повышения эффективности отпаривания.

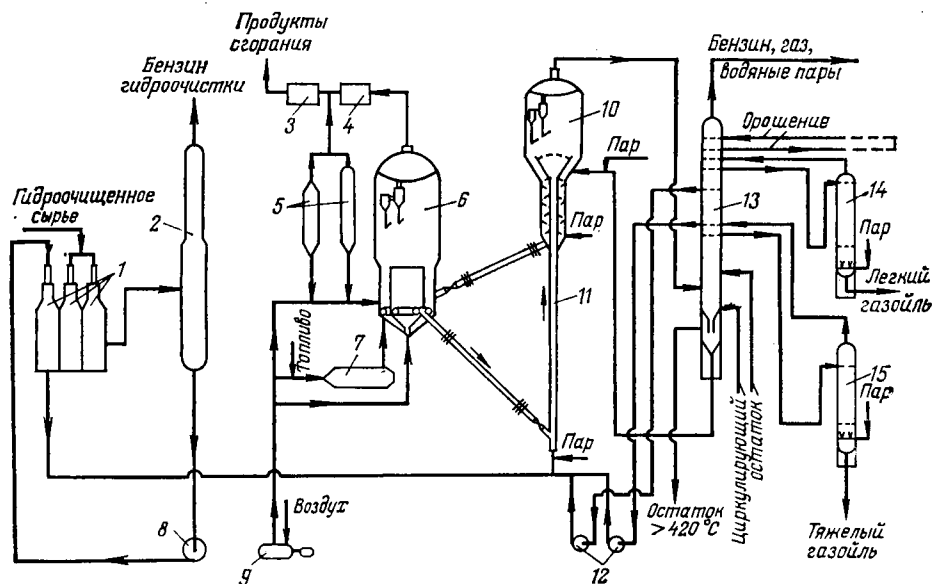


Рис. 66. Схема установки каталитического крекинга с предварительной гидроочисткой сырья (43-107):

1 — трубчатая печь; 2 — колонна отгонки легких фракций от гидроочищенного сырья; 3 — электрофильтр; 4 — котел-утилизатор; 5 — катализаторные емкости; 6 — регенератор; 7 — топка под давлением; 8, 12 — насосы; 9 — воздухоподувка; 10 — реактор с псевдоожиженным слоем; 11 — пневмоподъемник; 13 — ректификационная колонна; 14 — отпарная колонна легкого газойля; 15 — отпарная колонна тяжелого газойля.

Отпаренный катализатор самотеком ссыпается в регенератор 6. Воздух на регенерацию подают воздуходувкой 9; температура регенерации 700°C , давление 2,5 МПа, интенсивность выжигания кокса $80 \text{ кг}/(\text{т} \cdot \text{ч})$, скорость газов над слоем $0,9\text{--}1,0 \text{ м/с}$ (т. е. намного превышает ранее принятые $0,4\text{--}0,6 \text{ м/с}$). В регенераторе отсутствуют паровые змеевики для отвода избыточного тепла, и тепловой баланс реакторного блока регулируют, изменяя соотношение $\text{CO}:\text{CO}_2$ (раздельно подавая воздух в воздушные змеевики).

Продукты сгорания проходят котел-утилизатор 4 и электрофильтр 3; конечное пылесодержание газов не превышает 80 мг/м^3 . Пары продуктов крекинга поступают в нижнюю часть ректификационной колонны 13. С верха колонны уходят пары бензина, углеводородный газ и водяной пар. Нижняя часть колонны 13 является отстойником катализаторного шлама, который возвращается в реактор 10. Отстоявшийся от шлама жидкий остаток выводят из колонны. Этот остаток состоит в основном из тяжелых полициклических ароматических углеводородов, склонных к коксообразованию. Поэтому он нежелателен как компонент сырья для крекинга, но является идеальным сырьем для получения «игольчатого» кокса (если крекингу подвергать сырье с умеренным содержанием серы). Избыточное тепло в колонне снимают циркуляционным орошением в низу колонны; тепло орошения используют для получения водяного пара. На установке предусмотрены две отпарные колонны (14 и 15) соответственно для легкого и тяжелого каталитического газойлей.

Установка может работать с рециркуляцией промежуточных фракций; их отводят из двух точек колонны 13 и насосами 12 подают к основанию реактора-пневмоподъемника 11. На установке широко используется воздушное охлаждение, что сокращает объем оборотной воды на заводе.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ОБЛЕГЧЕННОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ АВИАКОМПОНЕНТА

На большей части установок каталитического крекинга перерабатывают вакуумные газойли и другое утяжеленное сырье с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов или их компонентов. Однако на некоторых НПЗ вырабатывают авиационные бензины для карбюраторных двигателей. Товарные сорта таких бензинов в значительной степени базируются на бензинах, получаемых двухступенчатым крекингом легкого сырья (предпочтительно нафтенowego основания, но используют и фракции парафинистых нефтей).

Исходное сырье (фракция $200\text{--}350^{\circ}\text{C}$) подвергают крекингу с получением утяжеленного, так называемого мотобензина с к. к. =

$=240^{\circ}\text{C}$. Помимо этого образуются газ, остаток $>240^{\circ}\text{C}$ и коксоотложения на катализаторе. Из-за облегченного состава сырья выход кокса не превышает 1,5—2,0% (масс.) на сырье. Мотобензин подвергают облагораживанию на второй ступени каталитического крекинга. В результате повторного контакта с катализатором получают компонент авиационного бензина, отличающийся от мотобензина пониженным содержанием непредельных углеводородов и повышенной концентрацией ароматических. Бензин отбирают с более низким, чем в первой ступени, концом кипения (примерно 165°C). При использовании цеолитсодержащего катализатора АШНЦ-1 с равновесным индексом активности 43—44 режим первой ступени крекинга следующий: 465°C , объемная скорость подачи сырья $0,67\text{ ч}^{-1}$. Режим второй ступени — 468°C и $0,46\text{ ч}^{-1}$.

Ниже приведен сводный материальный баланс двухступенчатого каталитического крекинга керосино-газойлевой фракции мангышлакской нефти (парафинистое малосернистое сырье) (% масс. на исходное сырье)*:

Газ до C_4	28,0
в том числе	
изобутан	(12,48)
сумма бутиленов	(2,62)
Авиакомпонент (C_5 — 165°C)	35,7
Фракция $>240^{\circ}\text{C}$ (I ступень)	18,2
Фракция $>165^{\circ}\text{C}$ (II ступень)	13,4
Кокс (на катализаторе)	3,2
Потери	1,5

Показатели получаемых топлив такие:

Показатели	Мотобензин	Авиакомпонент
Октановое число (моторный метод)		
в чистом виде	62,3	—
с 2,9 г ТЭС на 1 кг	—	100
Сортность (с 2,9 г ТЭС на 1 кг)	—	127
Групповой углеводородный состав, % (масс.)		
непредельные	11,0	2,6
ароматические	28,5	40,3
нафты	4,1	2,9
парафины	56,4	54,2

* Данные В. Н. Еркина и соавт.

КАЧЕСТВО ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Выше упоминалось, что при каталитическом крекинге образуются углеводородный газ, жидкий продукт и кокс, отлагающийся на поверхности катализатора. В газе характерно преобладание тяжелых углеводородов — в основном C_4 , среди которых преобладают изобутан и бутилены. Детализированный состав газа представлен в табл. 39 (стр. 275). Жидкий продукт обычно разделяют в ректификационной колонне на бензиновую фракцию, легкий и тяжелый газойли. Переход на цеолитсодержащие селективные катализаторы значительно увеличил выход бензина, снизив соответственно выход газа и газойлей. Вместе с тем изменилось и качество всех продуктов крекинга. Бензин содержит больше непредельных углеводородов, чему способствует повышенная температура в прямоточных реакторах лифтного типа. Углубление процесса путем дополнения прямоточного реактора аппаратом с форсированным псевдоожиженным слоем снижает количество непредельных в бензине и увеличивает концентрацию в нем ароматических углеводородов.

Легкие газойли, полученные на цеолитсодержащих катализаторах, также богаты ароматическими углеводородами, что затрудняет их использование в качестве дизельного топлива без предварительного глубокого гидрирования. Аналогично этому высоко

Таблица 21. Качество жидких продуктов каталитического крекинга

Сырье — вакуумный газойль сернистой нефти (1,75% S); катализатор типа Цеокар-2; прямоточный реактор, заканчивающийся псевдоожиженным слоем*, 510 °C, $V=22 \text{ ч}^{-1}$, $n=7:1$
Данные С. И. Хаджиева и соавт.

Показатели	Бензин (н. к. —195 °C)	Фракция 195—270 °C	Фракция 270—350 °C	Фракция >350 °C
Плотность ρ_{40}^{20}	0,7378	0,9015	0,9404	0,9923
Октановое число (с 0,82 г ТЭС на 1 кг)				
моторный метод	83,6	—	—	—
исследовательский метод	94,2	—	—	—
Содержание серы, % (масс.)	0,15	2,01	2,53	2,71
Групповой углеводородный состав, % (масс.)				
непредельные	31,2	9,7	10,6	—
нафthenовые	2,8	7,2	8,8	—
парафиновые	45,8	23,1	29,4	—
ароматические	20,2	60,0	51,2	—

Т а б л и ц а 22. Качество жидких продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля из высокосернистой нефти

А — сырье — высокосернистый газойль (3,0—3,1% S); Б — то же, после гидроочистки (0,30—0,36% S)

Показатели	Бензин		Легкий газойль		Тяжелый газойль	
	А	Б	А	Б	А	Б
Октановое число (моторный метод)	78,5	78,6	—	—	—	—
Цетановое число	—	—	41	39	—	—
Плотность ρ_4^{20}	0,760	0,760	0,920	0,892	0,960	0,900
Фракционный состав, °С						
н. к.	45—48	48	230	228	268	270
50%	133—134	142	286	282	420	400
90%	173—182	187	344	339	472	430
Содержание серы, % (масс.)	0,42—0,45	0,005—0,01	2,50	0,13—0,16	2,84	0,34
Коксуемость, % (масс.)	—	—	0,11	0,08	0,57—1,80	0,26—0,51
Углеводородный состав, % (масс.)						
непредельные	22,2	15	7,9—9,5	6,3	32,5	48,0
нафтенy	12,6	15	7,8—10,2	9,3—12,3		
парафины	45,5	43—40	25,2—27,4	30,7—34,2		
в том числе:						
изостроения	(40,2)	—	—	—	—	—
ароматические	19,7	27—30	55,3—56,7	53,7—47,2	67,2	51,4

содержание ароматических углеводородов в тяжелом газойле, который при ограниченном содержании серы в исходном сырье каталитического крекинга может быть использован для получения термогазойля (стр. 82) или электродного кокса.

В табл. 21 и 22 представлены показатели качества продуктов каталитического крекинга сернистого, высокосернистого и гидроочищенного высокосернистого сырья.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РИФОРМИНГА И ИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-ПАРАФИНОВ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

Каталитический риформинг является в настоящее время неотъемлемым элементом нефтеперерабатывающего завода. Основное назначение процесса — получение высокооктанового компонента товарных автомобильных топлив из низкооктановых утяжеленных бензинов за счет их ароматизации.

Известно, что основная масса прямогонных бензинов, как советских, так и зарубежных, имеет низкое октановое число. Так, например, бензиновые фракции усть-балыкской нефти, отбираемые до 150 °С, имеют октановое число ≈ 45 , бензины ромашкинской и мангышлакской нефти — от 50 до 51. В результате каталитического риформинга этих фракций получают 80—85% бензина-катализатора с октановым числом 80—90 по моторному методу (90—100 по исследовательскому). Помимо прямогонных бензинов как сырье каталитического риформинга используют дистилляты вторичного происхождения — бензины коксования, термического и гидрокрекинга.

Выход всех этих фракций относительно невелик (обычно 15—20% на нефть), поэтому общий объем сырья, перерабатываемого на установках риформинга, а также мощность отдельных установок не столь велики, как при каталитическом крекинге. Однако доля каталитического риформинга в настоящее время весьма значительна: по данным на 1 января 1976 г., относительная мощность установок риформинга в США была равна $\approx 23\%$ от всей перерабатываемой нефти*. Развитию каталитического риформинга придается большое значение — в девятой пятилетке мощность установок риформинга была почти удвоена. Доля высокооктановых бензинов в общем выпуске автомобильного бензина увеличилась** до 80%. Этим мы в значительной степени обязаны каталитическому риформингу.

Еще одним стимулом к развитию каталитического риформинга является потребность химической промышленности в моноциклических ароматических углеводородах — бензоле, толуоле, ксилолах, этилбензоле. Роль нефтепереработки в производстве этих углеводородов из года в год возрастает. В 1977 г. примерно 7—10% всех установок каталитического риформинга в Западной Европе и США использовали для выработки бензола, толуола и ксилолов. Основ-

* Aalund L. R. — Oil a. Gas J., 1976, v. 74, № 13, p. 55—57.

** Федоров В. С. — Химия и технология топлив и масел, 1977, № 11, с. 3—12.

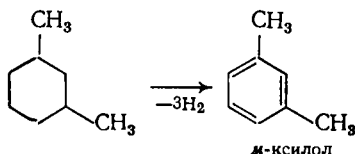
ными продуктами, производство которых базируется на этих углеводородах, являются синтетический каучук, моющие средства, волокна, пластмассы и многие другие ценные материалы.

Наконец, важным достоинством риформинга является возможность производства дешевого водородсодержащего газа для гидрогенизационных процессов.

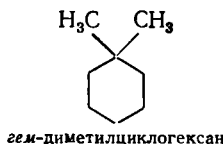
Основы химизма процесса

Ароматизация бензинов при риформинге осуществляется за счет дегидрогенизации шестичленных нафтенов и дегидроциклизации парафинов.

Основной реакцией, протекающей при каталитическом риформинге наиболее полно и избирательно, является дегидрогенизация шестичленных нафтенов. Способность этих нафтенов в присутствии никеля и металлов платиновой группы практически нацело превращаться в соответствующие ароматические углеводороды при 300 °С была открыта Н. Д. Зелинским еще в 1911 г. Дегидрогенизации подвергаются только шестичленные нафтенy, которые могут превращаться при этом в ароматические углеводороды — циклогексан, метилциклогексан и др. Из диметилциклогексана получается соответствующий изомер ксилола:



гем-Диметилциклогексан в указанных выше условиях не дегидрируется

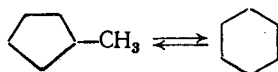


хотя позднее было показано, что на современных катализаторах может происходить перегруппировка метильных групп с последующим дегидрированием молекулы.

Реакция дегидрирования обратима. При 300 °С изобарно-изотермический потенциал образования циклогексана равен 185 кДж/моль, а для бензола 178 кДж/моль; при этих условиях реакция идет только в сторону дегидрирования, сопровождающегося уменьшением изобарно-изотермического потенциала. С повы-

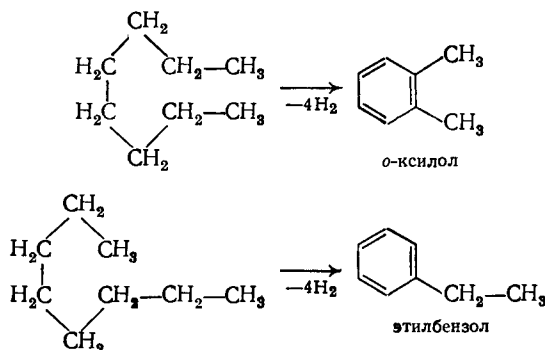
шением температуры равновесие все более сдвигается вправо: при 500 °С изобарно-изотермические потенциалы образования циклогексана и бензола составляют соответственно 302 и 216 кДж/моль, т. е. разность этих величин возрастает с 7 до 86 кДж/моль.

Пятичленные нафтенy, содержащиеся в бензинах, непосредственно не дегидрируются, но в присутствии платиновых, платино-рениевых и других активных катализаторов риформинга пятичленные нафтенy, содержащие алкильные группы, изомеризуются в соответствующие шестичленные, способные далее к дегидрогенизации. Например, метилциклопентан изомеризуется в циклогексан

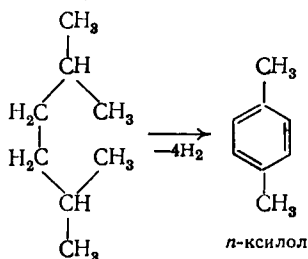


причем равновесие сдвигается вправо с понижением температуры (граница термодинамической возможности протекания реакции $\approx 90^\circ\text{C}$). Изомеризация алкилциклопентанов в алкилциклогексаны при повышенных температурах промышленного риформинга объясняется тем, что скорость превращения образовавшихся алкилциклогексанов в ароматические углеводороды значительно больше, чем скорость указанной изомеризации.

Второй важнейшей реакцией ароматизации является дегидроциклизация парафинов. При облагораживании низкооктановых бензинов в присутствии оксида хрома и некоторых других катализаторов при 500—550 °С парафиновые углеводороды превращаются в ароматические (В. И. Каржев). Было установлено (Б. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер), что имеется прямая связь между исходным парафином и образующимся ароматическим углеводородом, а также что олефины циклизуются легче, чем парафины, и являются, очевидно, промежуточной ступенью при циклизации парафинов. Дегидроциклизация протекает гладко при 300—310 °С в присутствии платинированного угля (Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ). Так, *n*-октан образует *o*-ксилол и этилбензол



а из 2,5-диметилгексана получается *n*-ксилол:



В целом же дегидроциклизация парафинов протекает значительно менее глубоко, чем дегидрогенизация нафтенов. Ароматические углеводороды образуются не только из нормальных парафинов, но и из парафинов изостроения, причем также из соединений с числом углеродных атомов в основной цепи менее шести (например, из 2,2,4-триметилпентана). Для объяснения механизма такой реакции было высказано предположение, что вначале образуется пятичленный нафтен, который затем изомеризуется в шестичленный и дегидрируется в ароматический углеводород. Известно также, что в промышленных условиях алкилциклопентаны ароматизируются значительно легче, чем парафины. Если число атомов углерода в парафинах более десяти, скорость дегидроциклизации изопарафинов выше, чем для *n*-парафинов.

Дегидроциклизация парафинов (с числом атомов С не менее шести) происходит через стадию образования олефина, его последующую циклизацию до нафтена и дегидрирование нафтена в ароматический углеводород. Несмотря на то что при температурах промышленного риформинга ($\approx 500^\circ\text{C}$) эта реакция, казалось бы, термодинамически маловероятна, образование даже малых концентраций нафтенных вызывает их быстрое превращение в ароматические углеводороды. Однако в целом дегидроциклизация парафинов протекает значительно медленнее и менее селективно, чем дегидрогенизация нафтенных, и сопровождается крекингом (точнее гидрокрекингом) исходных молекул, так как образующиеся олефины насыщаются водородом. Образующиеся легкие парафины $\text{C}_5\text{—C}_6$ частично также подвергаются изомеризации, однако для этой реакции благоприятны более низкие температуры.

Алкилароматические углеводороды, содержащиеся в сырье и образующиеся в результате риформинга, могут подвергаться изомеризации и деалкилированию. Например, *m*-ксилол частично переходит в *o*- и *n*-ксилолы и толуол. Ароматические углеводороды способны также к реакциям конденсации с образованием полициклических ароматических. Анализ катализата, полученного при риформинге бензиновой фракции $85\text{—}180^\circ\text{C}$ на платиновом катализаторе, свидетельствовал, что в нем содержалось до 1,1% (на

сырье) фракций, выкипающих выше 205 °С, а масс-спектральный анализ этих фракций показал, что они на 64% (0,7% на сырье) состояли из конденсированных ароматических углеводов (алкилнафтины, алкилинданы и др.).

Разработку промышленной каталитической ароматизации бензинов проводили вначале на относительно малоактивных и мало-селективных катализаторах типа оксидов хрома и молибдена. Это потребовало высоких температур (до 540 °С), что вызвало усиление побочных реакций крекинга. Для подавления реакций уплотнения образующихся продуктов распада было предложено проводить процесс под давлением циркулирующего водорода, несмотря на то что давление препятствует целевым реакциям. Отрицательное влияние давления объясняется двумя причинами: 1) смещением равновесия обратимых реакций дегидрирования и дегидроциклизации в нежелательном направлении; 2) протеканием этих целевых реакций с увеличением объема, чему благоприятствует (по принципу Ле-Шателье) пониженное давление.

При работе на малоактивном и малоселективном промышленном алюмо-молибденовом катализаторе в системе поддерживали относительно невысокое давление (1,4 МПа), катализатор приходилось регенерировать через каждые 6—8 ч и каждый реактор нужно было дублировать. При этом невысокая активность катализатора позволяла рассчитывать только на более или менее полную дегидрогенизацию нафтеновой части сырья и на весьма малое превращение парафинов.

Например, на установке так называемого гидроформинга (риформинг на алюмо-молибденовом катализаторе) перерабатывали бензин, содержащий 33,1% нафтен и 60,4% парафинов. Выход катализата составлял* 74,5%. В составе катализата было в среднем 11,5% нафтен и 43,1% парафинов, что соответствует 8,6 и 32% в пересчете на исходное сырье. Таким образом, нефтены «срабатывались» на 74,0%

$$\frac{33,1 - 8,6}{33,1} 100 = 74,0\%$$

а парафины — только на 46,8%:

$$\frac{60,4 - 32,1}{60,4} 100 = 46,8\%$$

Рассмотрение кинетики каталитического риформинга затрудняется тем, что параллельно протекают разнородные реакции, и глущина превращения характеризуется степенью не только ароматизации, но и гидрокрекинга. Например, энергия активации дегидрирования циклогексана составляет 75,7 кДж/моль и температурный градиент скорости этой реакции равен ≈ 41 °С. В то же время обработка многих опытных данных по каталитическому риформингу

* Данные Н. П. Смирнова.

фракции 70—140°C бакинских нефтей, содержавшей 46,5% нафтен и 48,9% парафинов, с использованием уравнений Г. М. Панченкова и Ю. М. Жорова дала энергию активации 150,6 кДж/моль, т. е. вдвое больше. Это объясняется значительной ролью реакций гидрокрекинга, протекающих параллельно с ароматизацией.

Вследствие быстрого протекания дегидрогенизации нафтен, при высоких температурах каталитического риформинга значительную роль приобретает диффузия реагирующих веществ к поверхности катализатора. Поэтому применительно к дегидрогенизации нафтен лучшие результаты получены на катализаторах с большим средним радиусом пор.

Катализаторы

Дальнейшее развитие и совершенствование процесса риформинга шло в направлении разработки высокоактивных и высокоселективных катализаторов, которые позволили бы по возможности снизить давление в системе (препятствующее протеканию основных реакций), уменьшить долю побочных реакций гидрокрекинга и глубже вовлечь в ароматизацию парафиновые углеводороды.

Важнейшим этапом развития каталитического риформинга явился переход от оксидных молибденовых к платиновым катализаторам.

Промышленные платиновые катализаторы относятся к бифункциональным:

1) активный носитель (γ -оксид алюминия, алюмосиликат) обладает как протонными, так и апротонными кислотными центрами, на которых протекают карбонийонные реакции — изомеризация нафтенных колец, гидрокрекинг парафинов и частичная изомеризация образующихся низкомолекулярных парафинов и олефинов (с последующим насыщением олефинов водородом);

2) платина, тонко диспергированная на поверхности носителя, обладает гидрирующими-дегидрирующими свойствами.

Активность носителя усиливается при подаче к его поверхности галогена (хлор или фтор соответственно в виде HCl или HF). Галоген (преимущественно хлор) вводят в период регенерации катализатора или вместе с сырьем. Дегидрирующая активность платинового катализатора достигает максимума при содержании платины на оксиде алюминия всего 0,08%, однако промышленные катализаторы содержат 0,5—0,6% Pt. Соотношение количеств осажденной платины и подаваемого галогена близко к единице.

По некоторым данным, гидрокрекирующая активность носителя в значительной степени определяется числом активных центров, находящихся вблизи «кристаллитов» платины и предохраняющих их от закоксовывания. Это подтверждается данными о старении трех образцов бифункционального катализатора (платина

на алюмосиликате) с различной поверхностью активного металла (рис. 67). Как видно из рисунка, при близкой активности катализаторов в начале работы уже через 30 ч катализаторы с малой концентрацией платины (1 и 2) практически дезактивируются.

Активный платиновый катализатор позволяет осуществлять риформинг при несколько более мягком режиме, чем на алюмо-молибденовом катализаторе: средние температуры процесса на платиновом катализаторе 480—530°C, объемные скорости от 1,5 до 4 ч⁻¹. При этом активность и селективность катализатора позволяют поддерживать в системе гораздо более высокое давление — порядка 3,0—4,0 МПа, препятствующее реакциям уплотнения, и дают возможность работать без регенерации катализатора в течение нескольких месяцев. Исклчением является процесс переработки легких фракций на бензол и толуол; для этого требуется более низкое давление (не более 1,5—2,0 МПа), но значительного

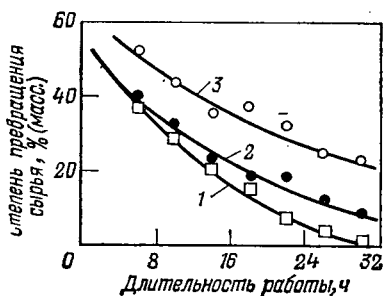


Рис. 67. Влияние поверхности активного металла на старение платинового катализатора:

1 — 0,05% Pt; 2 — 0,1% Pt; 3 — 0,6% Pt.
Данные Бентфи и Ларсона.

коксоотложения не наблюдается, так как сырье легкое.

Указанные преимущества платинового катализатора способствовали его широкому распространению в промышленных модификациях процесса риформинга. Обычно процесс каталитического риформинга на платиновом катализаторе называют *платформингом*.

В зарубежной практике имелся ряд модификаций этого процесса, различающихся составом носителя (алюмосиликат или оксид алюминия), концентрацией платины, промотором (применяемым галогеном). Эти модификации получили фирменные названия: катформинг, рексформинг, изориформинг, процесс Синклер-Бейкер и др. Столь большое разнообразие модификаций платформинга на зарубежных заводах объясняется в основном патентными соображениями, позволяющими различным фирмам проектировать и строить установки без уплаты лицензий. Фактически же при рассмотрении большинства технологических схем нельзя обнаружить каких-либо принципиальных различий (например, у катформинга и процесса Синклер-Бейкер). Значительно существенней несомненные различия в рецептуре катализатора, о которой при описании промышленных установок обычно умалчивают.

Дальнейшее развитие каталитического риформинга пошло в направлении создания еще более активных катализаторов — би- и полиметаллических.

К биметаллическим катализаторам относится платино-рениевый. Он характеризуется пониженным содержанием платины (менее 0,4% масс.) и примерно таким же количеством рения. Наличие второго металла в катализаторе препятствует рекристаллизации платины — укрупнению кристаллитов платины с течением времени и в связи с этим уменьшению числа ее активных центров. Промышленный процесс на этом катализаторе получил название *рениформинг*. Таким образом, причинами внедрения платино-рениевых катализаторов явились их повышенная стабильность и несколько меньшая стоимость. Использование платино-рениевого катализатора позволило немного снизить температуру и давление процесса: до 470—500 °C и до 1,4—2,0 МПа. К числу достоинств платино-рениевого катализатора относится также относительно низкое снижение его активности при эксплуатации.

Помимо рения в качестве второго металла используют также германий, иридий, родий, олово или свинец. Разработаны и триметаллические катализаторы, представляющие собой, очевидно, сочетание Pt—Re—Iг или Pt—Re—Ge.

В связи с разработкой новых, би- и полиметаллических катализаторов имеется тенденция к разработке высокопористых носителей с малой насыпной плотностью. Имеет также значение размер частиц катализатора — с уменьшением размера облегчается доступ к внутренней поверхности носителя.

Созданные в Советском Союзе полиметаллические катализаторы серии КР позволили значительно углубить дегидроциклизацию парафинов при снижении давления до 1,4—2,0 МПа. Снижение давления позволяет получить в катализате не менее половины ароматических углеводородов за счет парафинов. Катализаторы КР-2 и КР-4 значительно стабильнее алюмо-платинового АП-64. При работе установки на наиболее активном катализаторе КР-4 при 2,0 МПа в сырье допустимо 0,0001% S; содержание хлора в катализаторе нужно поддерживать * на уровне 0,8—0,9%.

Теплота реакции

Основные реакции каталитического риформинга — дегидрирование шестичленных нафтенов и дегидроциклизация парафинов протекают со значительным отрицательным тепловым эффектом. Например, теплота дегидрирования метилциклогексана в толуол при 800 К (527 °C, т. е. близкая к рабочим условиям) составляет 2212 кДж/кг (528 ккал/кг), а для дегидрирования *n*-гептана в толуол она равна 2539 кДж/кг (606 ккал/кг). Однако основные реакции сопровождаются изомеризацией и гидрокрекингом. Теплота реакций изомеризации невелика, что же касается гидрокрекинга,

* Данные Г. Н. Маслянского и сотр.

Таблица 23. Тепловой эффект каталитического риформинга бензинов на платиновом катализаторе

Показатели	Бензин восточной нефти*	Бензин ильской нефти*	Фракции бензина западносибирской нефти**		Фракция газоконденсата**
Пределы выкипания сырья, °С	80—170	85—170	85—170	105—140	105—140
Содержание в сырье, % (масс.)					
нафтенy	22,0	40,0	25,5	22,8	35,5
ароматические	Нет данных		8,1	11,5	10,3
Содержание ароматических в катализате, % (масс.)	47,3	—	39,8	48,8	54,7
Тепловой эффект, кДж на 1 кг сырья (ккал/кг)	251 (60)	440 (105)	520 (124)	628 (150)	768 (188)

* Данные Г. Н. Маслянского и Н. Р. Бурсиан.

** Данные Ю. М. Жорова.

то он протекает с выделением тепла и, таким образом, частично компенсирует затрату тепла на основные реакции ароматизации.

Для практических целей необходимо знать итоговую затрату тепла на 1 кг превращенного или на 1 кг исходного сырья. Эти величины будут зависеть от химического состава сырья и глубины ароматизации, которая, в свою очередь, обусловлена активностью и селективностью катализатора. При использовании алюмо-молибденового катализатора парафиновые углеводороды ароматизируются относительно слабо, и общая затрата тепла на реакцию в основном определяется содержанием нафтенy в сырье.

В табл. 23 приведены средние теплоты платформинга; видно, что они колеблются от 250 до 630 кДж/кг (от 60 до 150 ккал/кг). Наименьшая теплота реакции приходится на бензин восточной парафинистой нефти; наибольшая—на бензин, содержащий $\approx 40\%$ нафтенy углеводородов. Из этих средних цифр выпадает фракция газоконденсата 105—140 °С, содержащая 35,5% нафтенy, но давшая высокоароматизированный катализат, так как по фракционному составу катализат отвечает концентрату углеводородов C_8 , и сырье предназначено, таким образом, для получения ксилолов.

В целом можно сказать, что при близких по активности катализаторах и при одинаковой жесткости режима суммарный тепловой эффект тем выше, чем больше содержание нафтенy углеводородов в сырье.

Основные факторы процесса

Качество сырья. Каталитическому риформингу подвергают бензины различного происхождения, но пределы их выкипания бывают

обычно строго обусловлены. Для получения высокооктановых бензинов используют сырье широкого фракционного состава.

Установлено, что наиболее легкую фракцию бензина, выкипающую до 80—85°C, подвергать риформингу нецелесообразно, потому что это вызывает повышенное газообразование за счет гидрокрекинга; при этом заметного увеличения ароматизации сырья не происходит, так как углеводороды C_6 ароматизируются наиболее трудно. С утяжелением углеводородов их реакционная способность увеличивается, однако при использовании сырья с к.к. > 180÷200°C процессы уплотнения на катализаторе довольно резко усиливаются. На рис. 68 показана зависимость выхода промежуточных продуктов уплотнения и кокса от температуры конца кипения исходного бензина.

Таким образом, с целью получения высокооктанового топлива перерабатывают фракции бензина, выкипающие в пределах 85—180°C. Разумеется, эти пределы могут несколько изменяться в зависимости от общей топливной схемы завода, качества сырья и направления процесса.

Г. Н. Маслянский с сотр. показал, что при повышении начала кипения сырья выход бензина с заданным октановым числом возрастает. Из табл. 24 видно, что повышение этой температуры с 85 до 105°C увеличивает выход стабильного бензина. Характерно также различие в результатах риформинга фракций 105—180°C с высоким и низким содержанием нафтен: разница в выходах бензина составляет 3,0—12,3% (масс.). При получении концентратов индивидуальных ароматических углеводородов целесообразно подвергать риформингу узкие фракции, чтобы увеличить выход целевого продукта.

В табл. 25 приведена температура кипения наиболее характерных индивидуальных парафинов и нафтен, которые с большей или меньшей глубиной превращаются в соответствующие ароматические углеводороды; даны также пределы выкипания сырья, рекомендуемые для получения максимального выхода ароматических углеводородов.

Данные табл. 26 показывают, что решающее влияние на выход ароматических углеводородов из узких бензиновых фракций оказывает наряду с фракционным составом сырья концентрация в

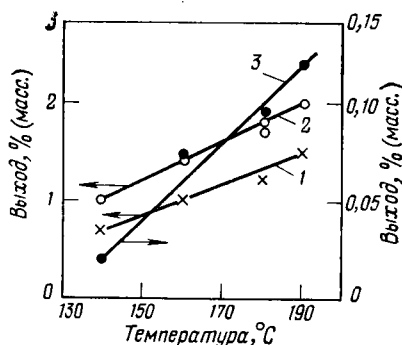


Рис. 68. Зависимость выхода суммы конденсированных ароматических углеводородов (1), промежуточных продуктов уплотнения (2) и кокса (3) от температуры конца кипения исходного бензина. Данные Р. А. Бакулина и соавт.

Таблица 24. Результаты каталитического риформинга фракций 85—180 °С и 105—180 °С для получения бензина с октановым числом 95 (и. м.)

Данные Г. И. Маслянского и сотр.

Показатели	Фракции арланской нефти		Фракции усть-балыкской нефти		Фракции ромашкинской нефти		Фракция котуртепинской нефти
	85—180 °С	105—180 °С	85—180 °С	105—180 °С	85—180 °С	105—180 °С	105—180 °С
Плотность сырья ρ_{4}^{20}	0,738	0,750	0,736	0,745	0,742	0,750	0,772
Углеводородный состав сырья, % (масс.)							
ароматические	6,5	7,4	7,4	8,6	10,0	12,2	11,0
нафтенy	26,0	23,1	27,4	25,8	27,0	26,0	48,0
парафины	67,5	69,5	65,2	65,6	63,0	61,8	41,0
Октановое число сырья	37,0	25,5	—	—	39,5	39,0	55,0
Выход, % (масс.)							
стабильный бензин	75,0	76,0	76,5	79,0	77,7	81,0	88,3
водород	1,2	1,3	1,2	1,3	1,3	1,6	2,2

нем нафтеновых углеводородов. Сравнивая выход ароматических углеводородов из узких фракций сырья парафинового и нафтенового основания, можно заключить, что, например, бензины восточный нефтей (туймазинская девонская) дают меньше ароматиче-

Таблица 25. Температура кипения индивидуальных нафтенy, парафинов и узких фракций, подвергаемых ароматизации

Углеводород	Т. кип., °С	Образующийся ароматический углеводород	Применяемый фракционный состав сырья, °С
Циклогексан	80,8	Бензол (т. кип. 80,1 °С)	60—85 или 62—85
Метилциклопентан	71,8		
n-Гексан	68,7		
Метилциклогексан	100,9	Толуол (т. кип. 110,6 °С)	85—115 или 85—120*
Диметилциклопентаны	90,8—91,9		
n-Гептан	98,4		
Этилциклогексан	131,8	Ксилолы и этил-бензол (т. кип. 136,2—144,4 °С)	115—140 или 120—140
Диметилциклогексаны	119,3—129,7		
n-Октан	125,7		

* Довольно часто практикуется подвергать риформингу более широкую фракцию (62—105 °С) с последующим выделением бензола и толуола.

ских углеводородов (особенно бензола), чем бензины южных нефтей (сураханская).

На рис. 69 представлен график зависимости выхода бензина с октановым числом 95 (и. м.) от суммарного содержания ароматических и наftenовых углеводородов в сырье. Кривые построены для 10 бензинов, полученных из различных нефтей. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на кривые, т. е. авторами установлен правильный критерий для определения ожидаемого выхода бензина с заданными качествами.

Содержание серы в сырье должно быть минимальным. Особенно чувствительны к сере платино-ренийевые катализаторы; допустимое ее содержание в этом случае не должно превышать $1 \cdot 10^{-4}\%$. Ограничивается также содержание азота ($0,5 \cdot 10^{-4}$) и влаги ($4 \cdot 10^{-4}\%$)*. Применительно к платиновому катализатору показано, что для его дезактивирования на 70—80% достаточно 6—7% (масс.) серы от количества платины, нанесенной на оксид алюминия (т. е. при 0,6% платины около 0,04% серы). Присутствие сернистых соединений в сырье действует в основном на дегидрирующую способность катализатора и мало влияет на изомеризующую**.

В присутствии водорода сернистые соединения бензина превращаются в сероводород, а азотистые в аммиак.

При высоком содержании влаги в циркулирующем газе из катализатора вымывается активирующий галоген, однако чрезмерно низкое ее содержание отрицательно влияет на свойства носителя (оксид алюминия). Поэтому содержание влаги в газе поддерживают в определенных пределах — $(1,0 \div 1,5) \cdot 10^{-3}\%$ (об.). По некоторым данным, чрезмерно низкая влажность может снизить продолжительность цикла и выход жидких продуктов даже более, чем повышенная влажность***.

Температура и объемная скорость подачи сырья. Реакции ароматизации являются высокотемпературными. В зависимости от

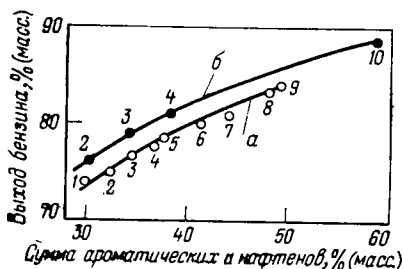


Рис. 69. Зависимость выхода бензина с октановым числом 95 (и. м.) от углеводородного состава сырья:

a — фракция 85—180 °С; *b* — фракция 105—180 °С; 1 — смесь бензинов (прямогонного, коксования и термокрекинга); 2 — из арланской нефти; 3 — из усть-балыкской; 4 — из ромашкинской; 5 — из жетыбайской; 6 — из узеньской; 7 — из ставропольской; 8 — из малгобекской; 9 — прямогонный бензин с НПЗ; 10 — из котур-тепинской нефти.

* Данные Чакраварти и Паркаша.

** Данные А. Д. Сулимова.

*** Данные Блоха и Лифланда.

Т а б л и ц а 26. Каталитический риформинг бензиновых фракций разного химического состава с целью получения ароматических углеводородов

Показатели		Парафиновое сырье			Нафтенное сырье	
Пределы отбора, °С		60—85	85—110	105—140	60—85	105—140
Углеводородный состав, %						
(масс.)						
нафты		25,5	30,4	24,7	53,0	38,7
парафины		69,2	62,5	62,0	38,4	42,2
ароматические		5,3	7,1	13,3	8,6	19,1
Выход ароматических, %						
(масс.)						
в том числе						
бензол		16,1	—	—	36,8	—
толуол		—	22,5	—	—	10,8
ксилолы и этилбензол		—	—	24,0	—	35,8

применяемого катализатора риформинг проводят при 470—520 °С на платино-рениевом и при 480—530 °С на платиновом.

Было показано*, что ароматизацию парафинов целесообразно проводить при более высоких температуре и объемной скорости подачи сырья. Исследовали катализат, отобранный после второго реактора промышленной установки, т. е. с очень малым содержанием нафтен, поскольку исходные нафты уже подверглись ароматизации. Одинаковое содержание ароматических углеводородов в катализате (60% масс.) соответствует выходу катализата 80% (масс.) при ≈ 500 °С и объемной скорости 1,5 ч⁻¹ и выходу 87% (масс.) при ≈ 510 °С и 5,0 ч⁻¹. При этом выход кокса (в процентах на сырье) во втором случае значительно ниже. Сравнение углеводородного состава катализатов, имеющих практически одинаковую концентрацию ароматических углеводородов, но полученных при разных сочетаниях температуры и объемной скорости (500 °С и 1,5 ч⁻¹, 519 °С и 5,0 ч⁻¹), показало, что при более высоких температуре и объемной скорости из парафинов было получено более половины ароматических углеводородов, тогда как при более низких параметрах только одна треть. Причиной этого является более высокая, чем для гидрокрекинга, энергия активации дегидроциклизации, поэтому влияние температуры на реакцию ароматизации парафинов больше.

Практическим выводом являлась бы целесообразность повышения температуры в последних по ходу сырья реакторах риформинга и увеличение в них объемной скорости и кратности циркуляции водородсодержащего газа. Однако это не практикуется из-за по-

* Данные Л. И. Заботина и др.

вышенных коксоотложений на катализаторе (рис. 70), и может быть применимо только в системах с движущимся слоем катализатора.

Объемная скорость подачи сырья при риформинге колеблется от 2 до 4 ч⁻¹. При постоянной объемной скорости повышение температуры увеличивает степень ароматизации сырья, но уменьшает

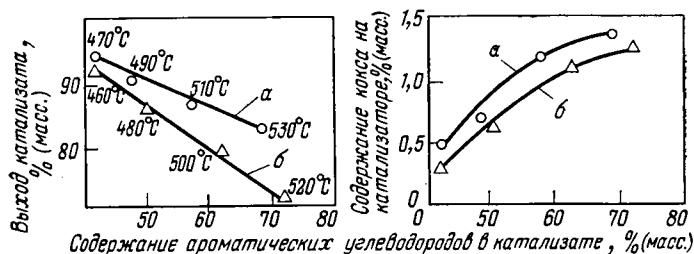


Рис. 70. Зависимость выхода катализата и содержания кокса на катализаторе от глубины ароматизации бензиновой фракции при разной объемной скорости подачи сырья:

а — 5.0 ч⁻¹; б — 1.5 ч⁻¹.

выход катализата за счет усиления газообразования. Чем больше содержание нафтенов в сырье и чем селективнее катализатор, тем больше выход катализата при одном и том же содержании ароматических углеводородов в нем.

Характерные кривые возрастания степени ароматизации катализата с повышением температуры и уменьшением объемной скорости подачи сырья показаны на рис. 71. Таким образом, с увеличением жесткости режима октановое число катализата и концентрация ароматических углеводородов в нем возрастают. Однако ввиду снижения выхода катализата выход ароматических углеводородов (в % масс.) на сырье проходит через максимум. Этот участок кривых имеет практическое значение в том случае, когда процесс направлен на получение ароматических углеводородов.

Давление водорода и кратность циркуляции водородсодержащего газа. Выше отмечалось, что с точки зрения равновесных концентраций реагирующих молекул повышение давления будет препятствовать ароматизации сырья. Однако высокое давление водорода оказывается необходимым для насыщения непредельных продуктов побочных реакций крекинга. Если в системе парциальное давление водорода невысоко, на поверхности катализатора протекает глубокое уплотнение ненасыщенных углеводородов с образованием кокса. При осуществлении процесса под давлением водорода можно более или менее значительно (в зависимости от селективности катализатора) подавить коксообразование.

С ростом давления заметно снижается выход ароматических углеводородов. На рис. 72 показано влияние давления на результаты риформинга фракции 60—120 °С туймазинской девонской нефти. Видно, что во всем интервале исследованных температур (465—505 °С) выход ароматических углеводородов при 2,0 МПа примерно на 5% выше, чем при 4,0 МПа.

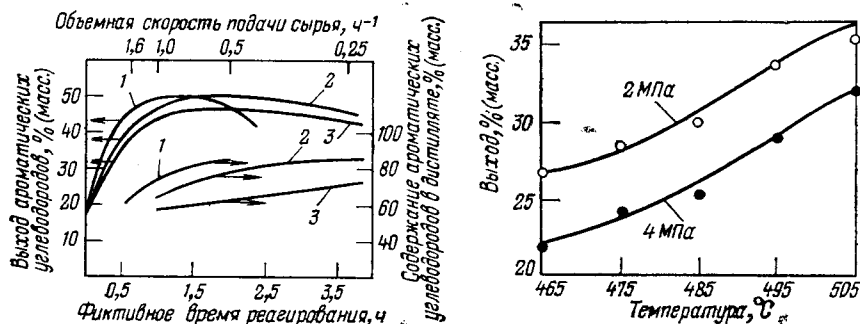


Рис. 71. Влияние режима каталитического риформинга на выход ароматических углеводородов:

1 — при 540 °С; 2 — при 520 °С; 3 — при 500 °С.

Данные А. Д. Сулимова.

Рис. 72. Влияние давления и температуры при риформинге нефтяной фракции 60—120 °С на выход ароматических углеводородов.

Данные Г. Н. Маслянского и сотр.

При увеличении парциального давления водорода его гидрирующее действие усиливается. Высокое парциальное давление водорода достигается циркуляцией через зону реакции сухого газа, получаемого в результате процесса и содержащего до 80—90% (об.) водорода. Высокая кратность разбавления паров реакционной смеси водородсодержащим газом удлинит продолжительность работы катализатора.

При постоянной объемной скорости подачи сырья с повышением кратности циркуляции водорода сокращается длительность пребывания паров в зоне реакции. Отсюда следует, что благоприятное действие водорода ограничено возможным уменьшением глубины превращения сырья. С другой стороны, при повышении кратности циркуляции водорода увеличиваются расход энергии на компримирование циркулирующего газа и расход топлива в трубчатой печи для подогрева этого газа, т. е. повышаются эксплуатационные расходы. В зависимости от качества сырья, активности катализатора и глубины процесса выявляется практически целесообразная кратность циркуляции водородсодержащего газа. Средние мольные соотношения циркулирующего водородсодержа-

щего газа и сырья находятся в пределах от 6:1 до 10:1, что отвечает кратности от 900 до 1500 м³ газа на 1 м³ сырья. Рекомендуются иметь концентрацию водорода в циркулирующем газе не менее 80—90% (об.).

В реакторах с оксидномолибденовым катализатором поддерживали давление 1,4—1,5 МПа, так как при более высоком давлении этот катализатор недостаточно активен. Низкое давление приводило к необходимости иметь короткие рабочие циклы (6—8 ч), после чего катализатор нуждался в регенерации. Переход к активным платиновым катализаторам сопровождался повышением давления до 3,5—4,0 МПа, что позволило снизить закоксовывание катализатора и удлинить межрегенерационный период до нескольких месяцев и более. Применение более селективных, полиметаллических катализаторов сопровождалось значительным снижением давления в реакторе (до 0,8—1,1 МПа), а это благоприятствует целевым реакциям ароматизации.

В Советском Союзе (ВНИИнефтехим) разработаны полиметаллические катализаторы серии КР. При их использовании оказалось возможным снизить давление при риформинге до 1,4—1,5 МПа и уменьшить скорость их дезактивирования.

В табл. 27 сопоставлены катализаторы КР и платиновый катализатор АП-64. Обращаясь к этой таблице, следует иметь в виду, что об активности катализаторов можно судить по начальной температуре испытания; в данном случае она наименьшая для катализатора КР-104. Критерием стабильности катализатора является скорость подъема температуры, необходимая для сохранения октанового числа бензина постоянным; эта величина максимальна для платинового катализатора АП-64, т. е. он наименее стабилен. Данные по снижению выхода бензина и содержания водорода в цирку-

Таблица 27. Испытания различных катализаторов риформинга

Данные Г. Н. Маслянского и сотр.

Показатели	АП-64	КР-102	КР-102с	КР-104*
Содержание платины в катализаторе, % (масс.)	0,60	0,35	0,35	0,35
Начальная температура испытания, °С	505	503	505	502
Скорость подъема температуры, °С в сутки	2,3	1,1	0,8	0,6
Снижение выхода бензина, % (масс.) в сутки	1,1	0,2	0,3	0,1
Скорость снижения концентрации водорода в циркулирующем газе, % (об.) в сутки	1,15	0,45	0,35	0

* Процесс осуществляли в более жестких условиях; октановое число риформата на 3 выше, чем на других катализаторах.

кулирующем газе характеризуют как селективность, так и стабильность катализатора; приведенные в таблице эти показатели тоже подтверждают преимущества полиметаллических катализаторов.

Промышленные установки каталитического риформинга

Первая промышленная установка каталитического риформинга была введена в эксплуатацию в 1940 г. В качестве катализатора использовали оксид хрома или молибдена, осажденный на оксиде алюминия. Каталитический риформинг позволил получать из низкооктановых лигроиновых фракций бензин с октановым числом ≈ 80 .

Огромное значение в развитии процесса сыграло то обстоятельство, что в годы II мировой войны применение его позволило решить проблему снабжения химической промышленности толуолом для последующего нитрования в тринитротолуол. Взамен мало рентабельного тогда пиролиза, который не мог дать более 5—6% толуола на сырье, нефтеперерабатывающая промышленность получила квалифицированный способ переработки низкооктановых бензинов с общим выходом ароматических до 40—45%. Посредством гидроформинга за годы войны в США было получено около 120 тыс. т толуола. В Германии в 1942—1945 гг. работали шесть промышленных установок гидроформинга для получения толуола и высокооктановых компонентов авиационного бензина.

В первые послевоенные годы установки гидроформинга были переведены на получение высокооктановых бензинов, так как потребность в толуоле резко снизилась. Но в связи со столь же значительным сокращением спроса на авиационные бензины интерес к каталитическому риформингу тоже упал, например за четыре года после войны в США не было построено ни одной установки гидроформинга.

В 1949 г. была сооружена первая установка платформинга. Возможность продолжительной работы без регенерации катализатора способствовала быстрому развитию процесса. Увеличение доли низкооктановых бензинов в общем балансе нефтей и потребность в высококачественном автомобильном топливе выдвинули платформинг на одно из первых по значению мест. Другой, не менее важной, причиной успехов платформинга и родственных ему процессов явилось развитие промышленности органического синтеза, требующей значительных дополнительных ресурсов ароматических углеводородов. Часть установок платформинга была предназначена для производства концентратов бензола, толуола, ксиололов и этилбензола.

Значительную роль в разработке и внедрении отечественного промышленного процесса риформинга сыграли ленинградские на-

учно-исследовательские и проектные организации (ВНИИнефтехим и Ленгипронефтехим)*.

Общие принципы аппаратного оформления установок. Процесс каталитического риформинга протекает при высокой температуре и значительном отрицательном тепловом эффекте. Поэтому в зону реакции следует подводить тепло — либо с теплоносителем, либо разбивая объем катализатора на несколько зон и подводя тепло в каждую из них. Распространение получил последний способ.

Каждый реактор содержит 15—55% от общей загрузки катализатора в систему. Проходя через слой катализатора, предварительно нагретое сырье в смеси с циркулирующим водородсодержащим газом подвергается риформингу. При этом затрата тепла на реакцию вызывает падение температуры реакционной смеси, т. е. процесс протекает при затухающем температурном режиме. Осуществление реакции полностью в одном адиабатическом аппарате невозможно, так как общий перепад температур был бы очень значительным. Так, для прямогонной фракции C_6 , содержащей 21,4% метилциклопентана и 25,4% циклогексана, при полном превращении наftenов в бензол** перепад температуры достиг бы 216°C. Такое снижение температуры привело бы к затуханию процесса и сдвинуло равновесие реакции в сторону, неблагоприятную для образования бензола.

Чем выше концентрация наftenов в сырье, и, следовательно, чем значительнее затраты тепла, тем, очевидно, на большее число зон следует разделить реакторный блок, чтобы повысить среднюю температуру реакции. После каждой зоны смесь частично прореагировавшего сырья и образовавшихся продуктов поступает в змеевик трубчатой печи для восстановления исходной температуры.

Каждую реакционную зону оформляют в виде отдельного аппарата. Число ступеней промежуточного подогрева определяется химическим составом и активностью катализатора: чем выше концентрация наftenов и чем активнее катализатор, тем большего перепада температур следует ожидать в реакционной зоне, т. е. увеличивается необходимое число работающих реакторов. Так, на установках гидроформинга, перерабатывающих низкооктановые лигроины, достаточно было иметь всего два последовательно работающих реактора, т. е. только одну ступень промежуточного подогрева. В то же время на старых зарубежных установках, где использовали такой же алюмо-молибденовый катализатор, но в качестве сырья применяли бензины, получаемые деструктивной гидрогенизацией угля и богатые наftenами, приходилось иметь

* Работы этих ученых и инженеров (Г. Н. Маслянский, Н. Р. Бурсиан, В. В. Средин и др.) неоднократно используются в гл. VI.

** Данные Хенсела и Бергера.

четыре последовательных реактора, т. е. три ступени промежуточного подогрева (установки ДВД)*.

Обращаясь к установкам платформинга, можно видеть, что даже при переработке низкооктанового парафинистого сырья необходимо иметь не менее трех реакторов; при этом в первом реакторе, как правило, наблюдается наибольший перепад температуры. Так, анализ работы полузаводской установки** с размещением платинового катализатора в трех реакторах показал, что для различных видов сырья и глубины процесса температурный перепад в первом реакторе составлял 28—45°C, во втором 4—16°C и в третьем 0—6°C. Представляет интерес почти изотермический режим последнего реактора, указывающий, казалось бы, на бесполезность этого аппарата. Однако анализ продуктов ароматизации после каждого реактора показал, что относительный выход ароматических углеводородов был следующим: в первом реакторе 50—55%, во втором 25—35%, в третьем 15—25%. Отсутствие перепада температур в третьем реакторе объясняется компенсацией тепла, расходуемого на эндотермические реакции дегидрирования, теплом, выделяющимся при экзотермических реакциях гидрокрекинга. Роль последних реакций наиболее велика при большой глубине превращения, достигаемой в третьем реакторе.

При переработке на той же установке бензинов, содержащих 40—50% нафтеновых углеводородов, перепад температур в третьем реакторе составлял 6—15°C, а глубина превращения нафтенов не превышала 80—90%, что свидетельствовало о необходимости в этом случае четырех реакторов.

Если продолжительность непрерывной работы катализатора невелика, необходимо иметь запасные реакторы для периодической регенерации катализатора или переходить на полностью непрерывный процесс с движущимся катализатором. При длительной непрерывной работе стационарного катализатора, достигающей нескольких месяцев (платформинг), процесс становится практически непрерывным.

Риформинг на алюмо-платиновом катализаторе (платформинг). Недостатки гидроформинга — низкие активность и селективность катализатора, сопровождаемые слабой ароматизацией парафинов и быстрым закоксовыванием катализатора, пониженный выход и небольшое октановое число катализата стимулировали поиски новых промышленных катализаторов риформинга. Ими явились различные модификации платинового катализатора, представляющие собой активный оксид алюминия с нанесенной на него платиной (обычно $\approx 0,6\%$ на катализатор) и активированные галогеном (хлор, фтор).

* ДВД — дегидрирование при высоком давлении.

** Данные Г. Н. Маслянского и сотр.

Существуют различные промышленные процессы платформинга, в частности, регенеративный и нерегенеративный. В первом случае один из реакторов периодически отключают для регенерации катализатора; общая продолжительность пробега может при этом превышать один год. При нерегенеративном процессе запасные реакторы отсутствуют, а когда активность катализатора заметно снижается, пробег заканчивают. Это разделение условно, так как одна и та же установка может и работать по схеме регенеративного процесса (если необходим жесткий режим) и длительный срок обходиться без регенерации катализатора (при умеренной жесткости режима).

При умеренном давлении требуется более частая регенерация. Так, при получении бензинов с октановым числом 80—90 (исследовательский метод) рабочее давление 3,0—3,5 МПа позволяет работать от 6 месяцев до 1 года и более; при производстве же бензина с октановым числом выше 90 целесообразен вариант при $\approx 2,5$ МПа (типа регенеративного процесса).

В Советском Союзе разработано несколько типовых схем каталитического риформинга на платиновом катализаторе. Более ранние установки для получения высокооктанового бензина были спроектированы по двум вариантам: если содержание серы в исходном бензине было менее 0,1%, блок гидроочистки отсутствовал и очистке от образующегося сероводорода подвергали циркулирующий водородсодержащий газ; при содержании серы более 0,1% риформингу предшествовала гидроочистка. Кроме того, установки дифференцировали по рабочему давлению. Бензины, выкипающие в пределах 85—180 или 105—180 °С, а также фракцию 105—140 °С, предназначенную для производства ксилолов, подвергали риформингу при 4,0 МПа, поскольку, с одной стороны, такое относительно тяжелое сырье более склонно к реакциям уплотнения, а с другой — легче подвергается целевому процессу ароматизации. Для фракций, предназначенных для получения бензола и толуола, использовали установку с давлением 2,0 МПа, потому что ароматизация легкого сырья более затруднена (требует давления, пониженного против первой схемы).

Первым отечественным платиновым катализатором являлся катализатор АП-56. Он содержал $\approx 0,58\%$ (масс.) платины, нанесенной на активный оксид алюминия; в качестве промотора использовали фтор.

Позднее был разработан более активный и более селективный катализатор АП-64 с повышенным содержанием платины [0,6—0,65% (масс.)]; в качестве промотора применяют хлор. Применение катализатора АП-64, сопровождавшееся повышенным давлением в системе, сделало процесс риформинга практически непрерывным: при режиме средней жесткости (получение бензина с октановым числом ≈ 87 по исследовательскому методу) продол-

жительность непрерывной работы установки достигала 1 года и иногда даже более.

Кроме перехода на более активный катализатор все вновь запроектированные, а также уже эксплуатируемые установки были снабжены блоками гидроочистки. Используемые для гидроочистки алюмо-кобальт- и алюмо-никель-молибденовые катализаторы

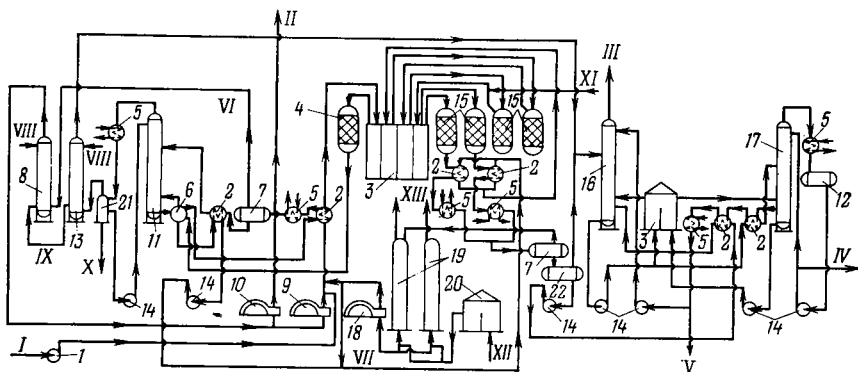


Рис. 73. Технологическая схема модернизированной установки 35-11:

1, 14 — насосы; 2 — теплообменники; 3 — многосекционная трубчатая печь; 4 — реактор гидроочистки; 5 — холодильники; 6 — рубойлеры; 7 — газосепараторы; 8, 13 — колонны очистки газа от H_2S ; 9, 10, 18 — компрессоры; 11, 17 — стабилизационные колонны; 12 — емкость отгона стабилизации; 15 — реакторы риформинга; 16 — фракционирующий абсорбер; 19 — адсорберы-осушители циркуляционного газа; 20 — печь для нагревания инертного газа; 21 — сборник-водоотделитель; 22 — сепаратор низкого давления; I — сырье; II — водородсодержащий газ; III — сухой газ; IV — стабильная головная фракция; V — стабильный катализатор риформинга; VI — циркулирующий газ блока гидроочистки; VII — циркулирующий газ блока риформинга; VIII — водный раствор моноэтаноламина; IX — раствор моноэтаноламина, насыщенный сероводородом; X — вода; XI — дихлорэтан; XII — инертный газ; XIII — продукты десорбции (влага, инертный газ).

удаляют из сырья не только сернистые, но и азотистые соединения, микропримеси металлов (мышьяк и др.), а также непредельные углеводороды, содержащиеся в сырье вторичного происхождения. Тем самым сберегается от отравления более дорогой катализатор риформинга.

Повышение требований к качеству бензинов, обусловленное выпуском автомобилей новых марок, заставило пересмотреть существующие схемы и режимы установок каталитического риформинга.

На рис. 73 изображена схема установки каталитического риформинга типа 35-11 (после реконструкции), на которой получают бензин с октановым числом не менее 95 по исследовательскому методу. Мощность установки 600 тыс. т сырья в год.

Сырье (фракция $85-180^\circ C$), подаваемое насосом 1, смешивают с водородсодержащим газом, циркулирующим в блоке гидроочистки. Смесь неочищенного сырья и водородсодержащего газа

(600 м³ на 1 м³ сырья) подогревают в теплообменниках 2 и печи 3 (в одной из секций) до $\approx 330^{\circ}\text{C}$ и подают в реактор 4 гидроочистки; давление в аппарате 3,2—3,4 МПа. Смесь очищенного сырья, циркуляционного газа, продуктов разложения и образовавшегося сероводорода направляют через систему регенерации тепла (рибойлер 6 и теплообменник 2) и холодильник 5 в газосепаратор 7, где водородсодержащий газ отделяется от гидроочищенного бензина.

Газ проходит колонну 8 для очистки от H_2S (моноэтаноламин) и возвращается на циркуляцию к приему компрессора 9; избыток водородсодержащего газа сбрасывают компрессором 10. Нестабильный бензин из газосепаратора 7 проходит через теплообменник 2 в стабилизационную колонну 11 для отделения продуктов гидроочистки (газообразные углеводороды и H_2S), а также влаги. Углеводородный газ очищают от H_2S в колонне 13. Очищенный стабильный бензин с низа колонны 11 через теплообменник 2 насосом 14 подают в блок риформинга. Перед теплообменниками, обогреваемыми парами из реакторов 15, сырье смешивают с циркуляционным водородсодержащим газом, подаваемым компрессором 18. Смесь бензина и газа проходит секцию печи 3 и при $\approx 500^{\circ}\text{C}$ входит в первый реактор риформинга.

В первом реакторе происходит основное превращение сырья, что видно по перепаду температур между входом и выходом, достигающему $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$ и свидетельствующему о значительном эндотермическом эффекте процесса. Частично превращенное сырье в смеси с циркуляционным водородсодержащим и образовавшимся углеводородным газами последовательно проходит вторую секцию печи 3, второй реактор и третью секцию печи, после чего идет двумя параллельными потоками в два последних реактора риформинга. Во втором реакторе перепад температур составляет $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$, а в двух последних он равен всего $5\text{--}7^{\circ}\text{C}$, так как там в значительной степени протекают реакции гидрокрекинга, характеризующиеся положительным тепловым эффектом. Температура промежуточного нагрева сырья во второй и третьей секциях печи 3 несколько выше, чем температура исходного сырья, и составляет соответственно 505 и 515°C , чтобы активизировать ароматизацию парафинов.

Конечные продукты риформинга, пройдя систему теплообменников 2 и холодильники 5, поступают в газосепараторы 7 высокого давления, откуда отделившийся водородсодержащий газ проходит в адсорберы 19 и там осушается цеолитами во избежание дезактивирования применяемого галогенсодержащего промотора (образование HCl). Осушенный газ компрессором 18 передается в систему циркуляции, а катализат из газосепараторов 7 перетекает в газосепаратор 22 низкого давления, где от него отделяются углеводороды. Дальнейшее освобождение катализата от раство-

Таблица 28. Показатели установок риформинга на катализаторе АП-64

Показатели	Мягкий режим	Жесткий режим		
		I	II (по проекту)	III
Мощность установки, тыс. т в год	600	600	1000	600
Давление в последнем реакторе, МПа	3,8—3,8	3,6—3,8*	3,0	3,3
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	—	—	1,2	1,5
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м ³ /м ³	—	—	1800	1800
Содержание водорода в циркулирующем газе, % (об.)	86	78	70—60	71
Температура по ступеням блока риформинга (или пределы температур), °С	493—495—497	506—511—516	480—530	504—500—510
Групповой углеводородный состав сырья, % (масс.)				
ароматические углеводороды	13,5	13,5	—	11,7
нафты	33,0	33,0	27,0	29,0
парафины	53,5	53,5	—	58,1
Октановое число сырья (моторный метод)	53	53	40	—
Пределы выкипания сырья, °С	85—175	85—175	85—180	85—180
Выход, % (масс.)				
стабильный катализат	90,0	81,7	74,4	80,5
водородсодержащий газ	4,1	6,3	1,1 (100%-ный Н ₂)	1,5 (100%-ный Н ₂)
стабильная головная фракция	0,5	3,6	—	—
сухой газ	3,4	6,7	—	—
потери	2,0	1,9	—	—
Групповой углеводородный состав стабильного катализата, % (масс.)				
ароматические углеводороды	54,7	66,0	67,0	65,5
нафты	2,8	2,5	—	3,7
парафины	42,2	31,4	—	29,7
непредельные углеводороды	0,3	0,1	—	1,1
Октановое число катализата (моторный метод)	80	85	85	85
исследовательский метод	—	95	95	95

Примечание. Мягкий режим и режим I — данные Ю. А. Скипина и соавт. (* — по проекту давление должно равняться 3 МПа, что еще повысило бы октановое число катализата); II — данные В. В. Средин; III — данные Э. Ф. Каминского и соавт.

ренных в нем газов осуществляется во фракционирующем абсорбере 16, где отделяется сухой газ (до C_2 включительно), и в стабилизационной колонне 17: сверху уходят тяжелые компоненты газа (стабильная головная фракция), а снизу стабильный катализат. Печь 3 в системе стабилизации служит ребойлером для колонн 16 и 17. На установке имеется также печь 20 для нагревания инертного газа, необходимого для продувки (регенерация) адсорбента из адсорбера 19.

В табл. 28 приведены примерный режим, выход и показатели качества продуктов риформинга на платиновом катализаторе АП-64 при мягком и жестком режимах.

Обследование установок, работающих на платиновом катализаторе, показало, что катализатор целесообразно распределять по трем реакторам неравномерно, примерно в соотношении 1:2:4. Тогда объемная скорость подачи сырья будет максимальной в первом реакторе и в 4 раза меньшей в двух последних. Обоснованием такого распределения является последовательность протекания реакций риформинга: вначале преимущественное дегидрирование шестичленных нафтенных, допускающее подачу исходного сырья с высокой объемной скоростью, затем ароматизация пятичленных нафтенных и парафиновых, а также реакции гидрокрекинга, которые идут значительно медленнее и требуют соответственно пониженных объемных скоростей. Указанная в табл. 28 объемная скорость подачи сырья рассчитана на суммарный объем катализатора во всех трех реакторах.

На основе подобных соображений за рубежом был разработан вариант риформинга, названный *магнаформинг*. В этом процессе в первых двух реакторах принята значительно меньшая кратность циркуляции водорода ($\approx 400 \text{ м}^3/\text{м}^3$) и лишь в последних, где процесс протекает менее селективно, — обычная ($1000\text{—}1200 \text{ м}^3/\text{м}^3$), а иногда и повышенная (до $2000 \text{ м}^3/\text{м}^3$).

Материальный баланс каталитического риформинга на платиновом катализаторе был дан в табл. 24 (стр. 196) и в табл. 28.

Типовая аппаратура установок платформинга. На рис. 74 показана одна из конструкций реактора риформинга с платиновым катализатором*. Корпус изготовлен из углеродистой стали, а для защиты от коррозии и для теплоизоляции аппарат футерован торкрет-бетоном. Катализатор загружают в реактор сплошным слоем. Для лучшего распределения паров по сечению слоя и во избежание уноса катализатора выше и ниже слоя насыпают фарфоровые шары. Сырье вводят сверху и через штуцер выводят по центральной трубе. Температуру в слое катализатора замеряют тремя зональными термопарами. Состояние изоляционного слоя контро-

* Средин В. В., Тарасенков П. В. Оборудование и трубопроводы установок каталитического риформинга и гидроочистки. М., Гостехиздат, 1963. 238 с.

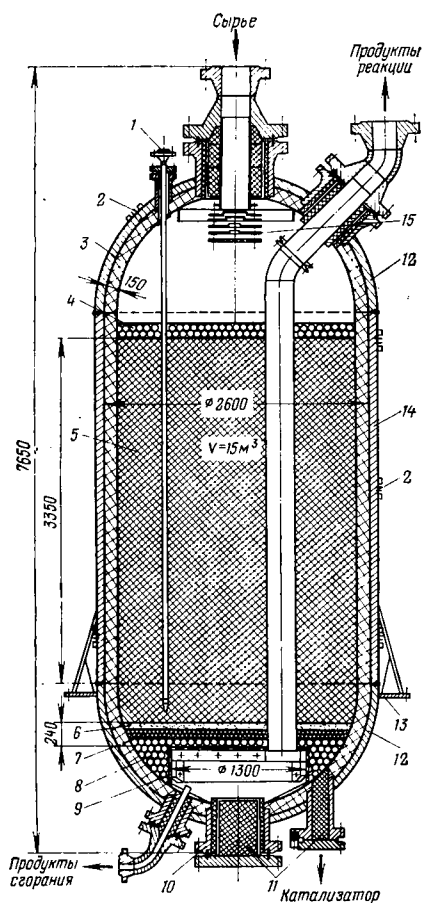


Рис. 74. Реактор риформинга с аксиальным (осевым) вводом газо-паровой смеси:
1 — штуцер для многозонной термопары; 2 — термопары касания; 3 — футеровка; 4, 6, 7, 8 — фарфоровые шарики диаметром 20, 6, 13 и 20 мм соответственно; 5 — катализатор; 9 — опорная решетка; 10 — люк; 11 — легкий шамот; 12 — днища; 13 — опорное кольцо; 14 — корпус; 15 — распределитель.

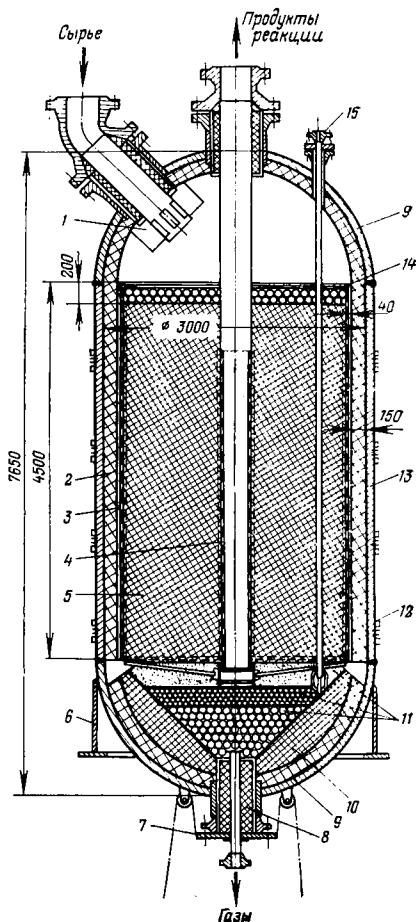


Рис. 75. Реактор риформинга с радиальным вводом газо-паровой смеси:
1 — распределитель; 2 — футеровка; 3 — перфорированный стакан; 4 — перфорированная труба; 5 — катализатор; 6 — опорное кольцо; 7 — люк для выгрузки катализатора; 8 — легкий шамот; 9 — днища; 10 — заполнитель; 11 — фарфоровые шарики диаметром 6, 13 и 20 мм; 12 — наружная термопара; 13 — корпус; 14 — фарфоровые шарики диаметром 20 мм; 15 — штуцер для термопары.

лируется термопарами касания, размещенными по наружной поверхности реактора. Предусмотрены люки для выгрузки катализатора. Во время регенерации катализатора в аппарат подают кислородсодержащий газ. Продукты сгорания уходят снизу.

Подобный реактор другой модификации показан на рис. 75. Рассчитанный на пропускную способность 600 тыс. т в год (≈ 1800 т в сутки) реактор имеет внутренний диаметр корпуса 3000 мм и общую высоту 9400 мм (вместе со штуцерами). Корпус изготовлен из углеродистой стали; футеровка (толщиной 150 мм) выполнена из жароупорного торкрет-бетона. В отличие от реактора, изображенного на рис. 74, в котором пары движутся сверху вниз, в этом аппарате предусмотрен радиальный поток паров. Для этой цели по высоте центральной паровыводящей трубы имеются отверстия, а конец ее заглушен. В реактор помещен перфорированный стакан из легированной стали, внутренняя поверхность которого покрыта двумя слоями легированной сетки; такая же сетка покрывает наружную поверхность перфорированной части осевой трубы. Катализатор загружен в стакан и сверху засыпан слоем фарфоровых шариков. Поступающие пары проходят кольцевой зазор между стенкой и стаканом и, двигаясь в радиальном направлении, выходят из слоя катализатора через отверстия в осевой трубе и уходят сверху. Нижняя часть реактора заполнена фарфоровыми шарами.

Позднее реакторы стали сооружать из двухслойной стали (12ХМ и 0Х18Н10Т) без футеровки.

Эксплуатация установок риформинга показала, что при использовании реакторов с аксиальным (осевым) вводом сырья (рис. 74) перепад давления в системе реакторного блока к концу пробега достигает иногда* 1,6 МПа. Повышение этого перепада обусловлено главным образом образованием в верхней части катализаторного слоя прочной корки из продуктов коррозии (FeS), продуктов уплотнения сернистых и других неуглеводородных компонентов, частично остающихся в гидроочищенном сырье, а также за счет катализаторной пыли. В реакторах с аксиальным вводом пары преодолевают сопротивление слоя высотой 6—8 м для установок мощностью 600 тыс. т в год, а при радиальном вводе — менее 1 м, поэтому сама конструкция реактора с радиальным вводом предусматривает пониженное и равномерное гидравлическое сопротивление. В итоге на большинстве заводов отказались от реакторов с аксиальным вводом, проведя соответствующую реконструкцию. Для укрупненных установок (на 1 млн. т сырья в год) сразу проектируются реакторы с радиальным вводом сырья.

На некоторых зарубежных установках применяют сферические реакторы (рис. 76). Сферическая форма для аппарата, работающего при высоком давлении, наиболее благоприятна (в отношении механической прочности) и дает возможность значительно сократить толщину металла стенки, используя бетонную изоляцию. Сырье вводят через верхний штуцер и выводят снизу; отно-

* Данные Н. В. Романова и соавт.

сительно небольшой слой катализатора (на приведенном эскизе высота ≈ 1700 мм) позволяет создавать достаточно равномерный поток паров и поддерживать небольшой перепад давления. Для установки, перерабатывающей ≈ 2800 т сырья в сутки, используют сферические реакторы внутренним диаметром 3,2 м.

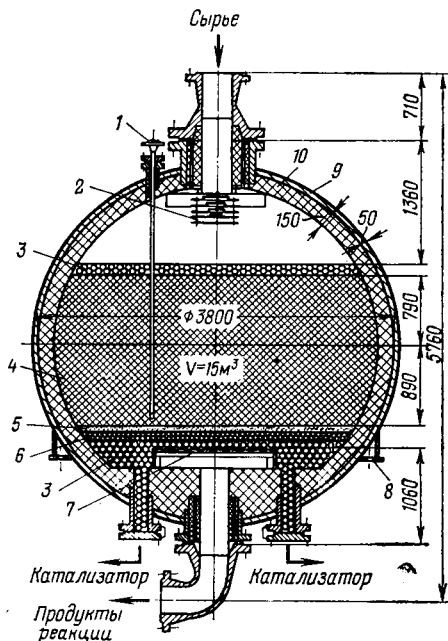


Рис. 76. Сферический реактор риформинга:

1 — штуцер для многозонной термопары; 2 — распределитель; 3, 5, 6 — фарфоровые шарики диаметром 20, 13 и 6 мм соответственно; 4 — катализатор; 7 — опорная решетка с сеткой; 8 — опорное кольцо; 9 — корпус.

Иногда с целью более равномерного превращения сырья по ступеням реакторного блока делают первый реактор наименьшим.

Трубчатые печи для риформинг-установок имеют различные конструкции. Удобны многосекционные печи, в частности компактные вертикальные печи с экранами двухстороннего облучения (рис. 77). При распределении поверхности нагрева между потоками смесей сырья, циркулирующего водородсодержащего газа и промежуточных продуктов следует учитывать, что доля тепла, расходуемого в ступенях реакторного блока, невелика, но температура, при которой эти потоки поступают в печь, высокая ($470\text{—}520^\circ\text{C}$). Это заставляет использовать для промежуточного подогрева сырья только радиантные трубы печей, отводя конвекционную секцию для подогрева сырья и производства или нагрева пара.

Тепло, уносимое паро-газовой

смесью из последнего реактора, используют в теплообменных аппаратах кожухотрубного типа. Большая концентрация водорода в горячем потоке препятствует конденсации паров и снижает частный коэффициент теплопередачи от паров к стенке трубок, но повышенное давление в аппаратуре до некоторой степени компенсирует это явление. На практике коэффициенты теплопередачи для теплообменников на установках каталитического риформинга составляют $500\text{—}630$ кДж/($\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{K}$) [$120\text{—}150$ ккал/($\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C}$)], т. е. не ниже, чем для других установок, использующих светлые нефтепродукты. Для теплообменников установок риформинга характерно, что сырье проходит по межтрубному пространству, а горячая паро-га-

зовая смесь — по трубкам, которые легче предохранить от коррозии.

Существенной частью оборудования установок риформинга являются компрессоры циркуляционного водородсодержащего газа. Обычно применяют мощные центробежные компрессоры с приводом от электродвигателя или паровой турбины. Так, турбоком-

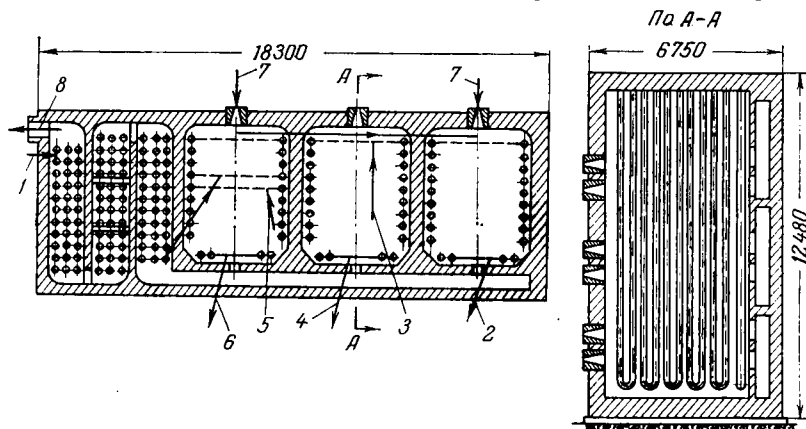


Рис. 77. Вертикальная многосекционная печь установки каталитического риформинга:

1 — ввод сырья; 2 — вывод сырья в первый реактор; 3 — ввод продукта из первого реактора; 4 — вывод продукта во второй реактор; 5 — ввод продукта из второго реактора; 6 — вывод продукта; 7 — ввод топлива в горелки; 8 — выход дымовых газов.

прессор для установки пропускной способностью 1 млн. т в год имеет мощность 6900 кВт. Для подачи сырья используют центробежные многоступенчатые насосы высокого давления.

При проектировании и эксплуатации установок каталитического риформинга очень важно защищать аппаратуру и оборудование от водородной коррозии. При высоких температурах процесса водород восстанавливает углерод стали, меняя ее структуру. Применение углеродистых сталей допускается только в тех узлах, где температура ниже 250—260 °С. В других случаях применяют легированные стали и неметаллические покрытия (торкрет-бетон). Выше указывалось, что иногда торкрет-бетоном покрывают внутреннюю поверхность реактора, но все внутренние детали изготавливают из легированной стали. Применяют стали с 1,0—2,25% Сг и 0,5—1,0% Мо. Змеевики печей также изготавливают из хромо-молибденовой стали (2,25% Сг и 1% Мо); иногда содержание хрома достигает 4—6%. Хром противостоит сероводороду, а молибден увеличивает прочность при высокой температуре и сопротивление водородной коррозии. Сероводороду в среде водорода присуща повышенная активность: на некоторых зарубежных установках на-

блюдали значительную сероводородную коррозию теплообменников при концентрации H_2S в циркулирующем газе всего 0,04% (масс.). Если в сырье или газе есть даже следы влаги, сероводородная коррозия усиливается.

Из других эксплуатационных трудностей, присущих каталитическому риформингу, следует назвать образование шлама в аппаратах, связанное, очевидно, с окислением продуктов сероводородной коррозии. Чтобы избежать отложений этого шлама, удаляют воздух из исходного сырья, а также применяют «защитные подушки» из инертного газа в емкостях. Если сырье содержит более $1 \cdot 10^{-5}\%$ азота, происходит отложение хлорида аммония (обычно в тех местах, где температура ниже 200°C)*.

Регенерация катализатора. На всех установках риформинга со стационарным слоем катализатора предусмотрена его окислительная регенерация. По мере работы катализатор постепенно дезактивируется образующимися отложениями кокса. Несмотря на то что при платформинге выход кокса невелик, абсолютное его количество из-за большой длительности цикла оказывается довольно значительным, достигая 3—5% на катализатор. При малой концентрации кислорода в газе, используемом для регенерации, кокс сгорает послойно, что видно на

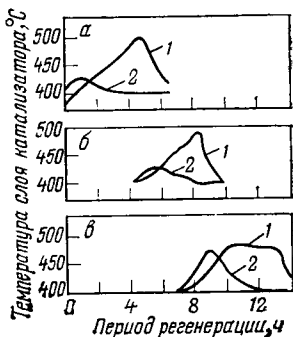
рис. 78. Значительная роль диффузии при регенерации подтверждается тем, что эффективность этого процесса растет с уменьшением гранул катализатора.

При мягком режиме риформинга возможна длительная эксплуатация платинового катализатора без окислительной регенерации, но с периодической восстановительной регенерацией (обработка катализатора водородом).

Описана практика применения подобной регенерации**. Установка проработала без окислительной регенерации 14 мес. За этот период катализатор дважды обрабатывали водородом при 470°C в течение 18 ч; при этом активность катализатора незначительно снизилась по сравнению с первоначальной (повышение температуры на входе в реактор не превышало в конце обследования $5\text{--}6^\circ\text{C}$ над исходной). Однако это не исключает необходимость периодической окислительной регенерации.

* Oil a. Gas J., 1975, v. 73, № 20, p. 116—120; p. 125—126.

** Коротков П. И. и др. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1976; № 4, с. 3—5.



Регенерации катализатора предшествует остановка риформинга. После охлаждения реакторов до 200—250 °С в них постепенно сбрасывают давление и освобождают аппаратуру и коммуникации от жидких и газообразных продуктов; последние удаляют из системы посредством вакуум-насоса. Реактор затем продувают инертным газом (азот) до полного удаления водорода. После этого систему заполняют инертным газом из генератора, конструктивно оформленного по принципу топки под давлением. Содержание кислорода в инертном газе не должно превышать 0,5% (об.); кроме того, нормируют концентрацию CO_2 (не более 1% об.), CO (0,5% об.) и водяных паров (0,2 г/м³), которые могут дезактивировать катализатор. После заполнения системы инертным газом повышают абсолютное давление до 0,8—1,0 МПа при постоянной циркуляции газа через трубчатую печь и реакторы с постепенным нагреванием их до 250—270 °С.

Кокс выжигают в две стадии. После нагревания инертного газа до 250 °С его разбавляют воздухом до концентрации кислорода не более 0,5% (об.) и продолжают разогрев до 300 °С, сопровождаемый выжиганием кокса с поверхности катализатора. Концентрацию кислорода в циркулирующем газе в конце первого этапа регенерации доводят до 2% (об.). Второй этап также начинают в атмосфере с низкой концентрацией кислорода и проводят при более высоких температурах (до 400 °С). Такой осторожный режим необходим для предотвращения перегрева и дезактивирования катализатора. Регенерированный катализатор прокаливают при 500 °С циркулирующим инертным газом и восстанавливают затем водородом.

Ниже приведены сравнительные технико-экономические показатели (проектные) для установок каталитического риформинга мощностью 600 и 1000 тыс. т сырья в год (данные В. В. Срединна):

Показатели	Л-35-11/1000	Л-35-11/600
Производительность по фракции 62—180 °С, тыс. т в год	1000	600
Удельные капиталовложения на 1 т сырья, руб.	10,90	13,30
в том числе на катализатор	3,70	3,70
Эксплуатационные расходы на 1 т сырья, руб.	20,70	21,26
Себестоимость 1 т катализата, руб.	22,83	23,51
Число работающих	33	33
Производительность труда, тыс. т сырья на 1 чел.	30,0	18,2
Удельный расход металла, кг на 1 т сырья	5,95	6,85

Переход к схемам риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Принципиальная схема риформинга на платино-рениевом и других полиметаллических катализаторах практически не отличается от описанной выше (рис. 73, стр. 206), поэтому переход

на эти, более селективные и стабильные катализаторы сопровождался в первую очередь использованием существующих установок платформинга. Однако стремление полностью отказаться от этилирования бензинов за счет повышения их октановых чисел без добавления антидетонатора заставило продолжать разработку новых катализаторов.

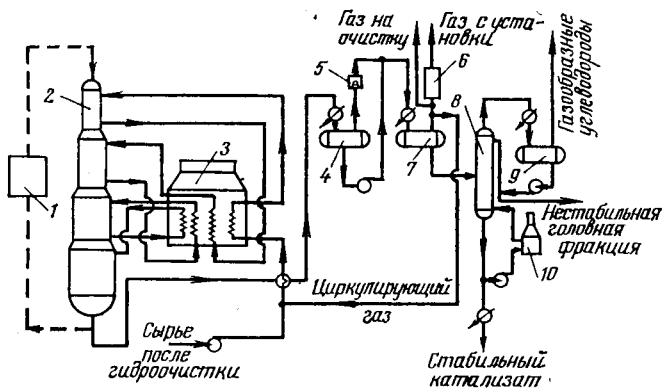


Рис. 79. Схема установки риформинга с движущимся слоем катализатора:

1 — секция регенерации; 2 — реактор; 3 — печь; 4 — газосепаратор низкого давления; 5 — компрессор; 6 — фреоновый холодильник; 7 — газосепаратор высокого давления; 8 — стабилизатор; 9 — емкость орошения; 10 — подогреватель-рибойлер.

Пониженное давление, свойственное риформингу в присутствии полиметаллических катализаторов, увеличивает возможность закоксовывания катализаторов. Чтобы процесс был непрерывным, приходится обращаться к регенеративной форме (т. е. сокращать продолжительность пробега до двух-трех месяцев) или к полурегенеративному варианту (т. е. иметь по крайней мере один резервный реактор, который позволит периодически регенерировать катализатор, не прерывая работы установки). Наиболее радикальным выходом является непрерывный вывод из реактора, последнего по ходу сырья, частично дезактивированного катализатора в отдельно расположенный регенератор и непрерывное возвращение, регенерированного катализатора в реакторный блок. Таким образом активность катализатора поддерживают близкой к активности свежего. Перемещение катализатора осуществляют со скоростью, определяемой желаемой жесткостью процесса. Возможен вариант с непрерывным удалением небольшой доли катализатора на регенерацию с последующим возвратом его в систему, но в этом случае сложно поддерживать постоянную активность, одинаковую для всех частиц катализатора.

Первая промышленная установка риформинга с непрерывной регенерацией катализатора была сооружена в США в 1971 г. по

технологии фирмы Universal Oil Products. Принципиальная схема* подобной установки, сооруженной в Советском Союзе, дана на рис. 79. Годовая мощность установки 1 млн. т бензина (85—180 °С) из парафинистой нефти, содержащего $\approx 60\%$ парафиновых углеводородов. Катализатор — биметаллический, шариковый. Выход стабильного катализатора с октановым числом 100 (по исследовательскому методу) составляет 86,1% (масс.). Режим давления очень мягкий (1,2 МПа), температура 490—520 °С.

В отличие от традиционных, реактор 2 представляет собой вертикальный четырехсекционный аппарат переменного сечения. Последнее дает возможность неравномерно распределять катализатор по ходу сырья, в соответствии с последовательностью протекающих реакций. Как и обычно, осуществляют промежуточный подогрев реакционной смеси в секциях печи 3. Продукты с низа реактора 2 проходят систему регенерации тепла и холодильники, но, в отличие от обычных схем, первое разделение жидкой и газовой фаз происходит в газосепараторе 4

низкого давления (при 1 МПа). Газ из этого газосепаратора компримируют компрессором 5 до 1,5 МПа, вновь смешивают с жидкой фазой, подаваемой из газосепаратора 4, и смесь разделяют в газосепараторе 7 высокого давления. Подобное решение узла сепарации, вызванное низким давлением в реакционной зоне, снижает унос бензина с водородсодержащим газом и повышает содержание в нем водорода.

Циркулирующий газ подают в блок гидроочистки сырья (на рисунке этого блока нет), осуществляемой на алюмо-никель-молибденовом катализаторе. Балансовое количество водородсодержаще-

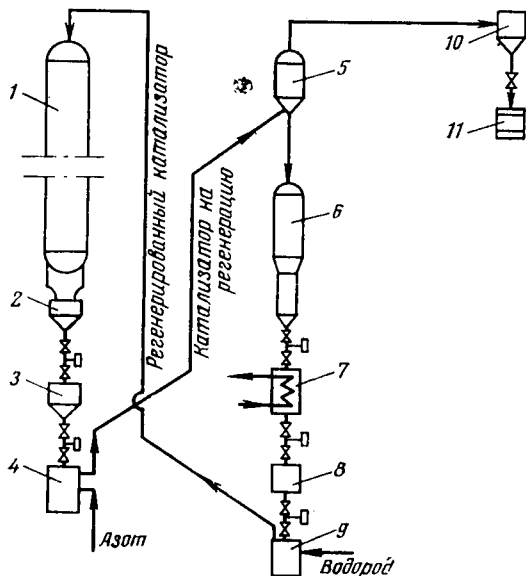


Рис. 80. Схема секции регенерации катализатора:

1 — реактор; 2 — коллектор; 3 — нижний бункер; 4, 9 — бункеры газлифта; 5 — верхний бункер; 6 — регенератор; 7 — холодильник; 8 — бункер; 10 — фильтр для отделения катализаторной мелочи; 11 — емкость катализаторной мелочи.

* Литвиненко А. Г. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1977, № 6, с. 5.

го газа для повышения в нем концентрации водорода дополнительно охлаждают фреоном*, после чего происходит конденсация и отделение легких углеводородов (до C_5). В колонне 8 осуществляют стабилизацию катализата при 1,8—1,9 МПа.

На рис. 80 представлена принципиальная схема секции регенерации катализатора. С низа реактора 1 вся масса катализатора проходит через коллектор 2 в нижний бункер 3, где автоматически поддерживается равномерный отбор катализатора; оттуда же уходит увлеченные из реактора углеводороды. Катализатор ссыпается в бункер 4 газлифта, транспортируется инертным газом (азот) в верхний бункер 5 и оттуда ссыпается в регенератор 6. Катализаторную крошку улавливают в фильтре 10. В регенераторе происходит реактивирование катализатора путем последовательного выжигания кокса, оксихлорирования (для разукрупнения кристаллитов платины) и добавления хлоридов. Регенерированный катализатор после охлаждения в холодильнике 7 проходит бункеры 8 и 9 и потоком водорода снова подается на верх реактора. Водород, используемый в качестве транспортирующего газа, восстанавливает катализатор после его пребывания в окислительной среде регенератора. Систему регенерации можно при необходимости отключить от реактора без нарушения работы установки.

При объединении реактора, где протекает риформинг в атмосфере водорода, и регенератора, где идет процесс удаления кокса в окислительной среде, требуется тщательный контроль системы, осуществляемый специальным компьютером.

Работа установок каталитического риформинга с получением ароматических углеводородов

При работе установок каталитического риформинга на получение ароматических углеводородов режим процесса должен быть жестким. Это особенно существенно для получения бензола и толуола, поскольку ароматизация углеводородов C_6 — C_7 происходит более затрудненно, чем для тяжелой части сырья. Жесткий режим облегчает и извлечение целевых ароматических углеводородов из катализата за счет снижения в нем концентрации неароматических компонентов. Ужесточение режима риформинга достигают снижением давления и повышением температуры. На отечественных установках типа 35-6 и 35-8, предназначенных для получения бензола и толуола, поддерживают в реакторах давление 1,8—2,0 МПа.

При углублении риформинга вероятность закоксовывания катализатора возрастает, поэтому наилучшие результаты может дать

* Фреоны — фтор- или фторхлорорганические соединения, применяемые как хладагенты. Наиболее распространен фреон-12 (Ф-12) — дихлордифторметан CCl_2F_2 . Его т. кип. около минус 30 °С, он не горюч и не токсичен.

Таблица 29. Результаты работы промышленных установок каталитического риформинга, направленного на получение ароматических углеводородов

Данные А. Д. Сулимова

Показатели	Отечественные установки			Зарубежные установки	
	35-6	35-8	35-11М	ультра- форминг	непрерывный процесс фирмы UOP
Катализатор	Al_2O_3 , Pt, Cl (АП-64)	Al_2O_3 , Pt, Cl (АП-64)	Al_2O_3 , Pt, Cl (АП-64)	Al_2O_3 , Pt, Cl	P-30*
Целевые ароматические углеводороды	Бензол и толуол			Бензол, толуол и ксилолы	Бензол, толуол и ксилолы
Температура, °C	480—520	480—520	500—520	470—520	Нет данных
Давление, МПа	1,8—2,0	1,8—2,0	3,0—3,5	1,4—2,1	0,9
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$	1300—1500	1300—1500	1700—1800	600—1100	Нет данных
Объемная скорость подачи сырья, ч^{-1}	1—2	1—2	1,2	1—3	»
Содержание H_2 в циркулирующем газе, % (об.)	75—90	75—90	65—85	75—95	»
Продолжительность работы катализатора без регенерации, сут	До 360	До 360	До 360	5—40	Непрерывная регенерация

* Полиметаллический катализатор Р-30 предназначен для получения катализата с октановым числом выше 100 (н.м.)

регенеративный процесс с короткими циклами, например зарубежный процесс «ультраформинг», где при использовании алюмоплатинового катализатора при 470—520°C и 1,4—2,1 МПа продолжительность работы катализатора без регенерации составляет всего 5—40 суток. Наиболее эффективна схема риформинга с движущимся слоем непрерывно обновляемого катализатора (рис. 79, стр. 216), допускающая его повышенную закоксованность.

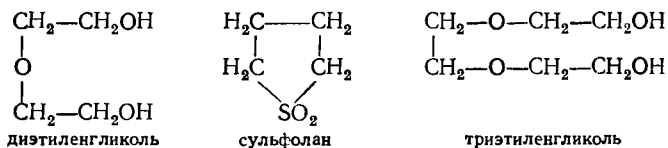
Для получения ксилолов и этилбензола используют обычно фракцию 105—140°C, и, поскольку с утяжелением сырья глубже протекает ароматизация, а склонность сырья к коксообразованию возрастает, на ряде установок допускается и более высокое давление (до 3,0—3,5 МПа), хотя преимущества более низкого давления сохраняются и в этом случае.

В табл. 29 представлены некоторые данные промышленных установок каталитического риформинга, предназначенных для получения ароматических углеводородов. Такие установки имеют дополнительный реактор для гидрирования непредельных углеводородов, присутствующих в катализате. Гидрирование должно протекать селективно, чтобы не затрагивать целевые ароматические углеводороды. Хорошие результаты дало* использование алюмокобальт-молибденового катализатора гидроочистки при 250—350 °С, 2—3 МПа и объемной скорости подачи катализата 5 ч⁻¹.

Разделение жидких продуктов риформинга

К установке каталитического риформинга обычно примыкает система обработки и разделения получаемого катализата. Если целевым продуктом является компонент высокооктанового бензина, обработка катализата сводится к физической стабилизации, сопровождающейся удалением пропана и бутана. При риформинге узких бензиновых фракций с целью получения бензола, толуола и ксилолов обработка катализата усложняется. Полученный в результате риформинга катализат может содержать до 1,5% непредельных углеводородов. Выше упоминалось, что прежде чем извлекать ароматические углеводороды, катализат подвергают гидрированию для насыщения непредельных.

Четкое выделение ароматических углеводородов посредством ректификации затруднительно вследствие образования азеотропных смесей ароматического углеводорода с близкокипящим парафином или нафтенном. Так, при перегонке толуольной фракции прямогонного бензина большая часть толуола концентрируется во фракции 100—106 °С вместо ожидаемой 110—111 °С. Для выделения чистого толуола некоторое время использовали азеотропную перегонку с метанолом в качестве третьего компонента. Менее была распространена экстрактивная перегонка с фенолом, увеличивающим относительную летучесть разделяемых компонентов, в данном случае бензола (или толуола) и парафиновых углеводородов катализата. На современных установках ароматические углеводороды из катализатов риформинга выделяют главным образом избирательными растворителями. Для этой цели применяют диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и сульфолан:



* Данные А. П. Федорова и соавт.

Позднее использовали N-метилпирролидон, что позволило значительно повысить чистоту выделяемого ароматического углеводорода (бензол из гидрированной легкой фракции пиролизной смолы, ксилол из катализата риформинга). Ароматические углеводороды отгоняют затем от растворителя.

Освобожденная от растворителя неароматическая часть катализата называется рафинатом, она обычно представляет собой смесь парафиновых углеводородов нормального и изостроения с небольшими количествами неизвлеченных ароматических и непрореагировавших нафтеновых углеводородов. Например, рафинат, полученный после извлечения бензольно-толуольной фракции, имел следующий групповой состав: изопарафины 51,7% (масс.), *n*-парафины 36,5% (масс.), пятичленные нафтенy 10,7% (масс.), ароматические 1,1% (масс.). Рафинат используют как сырье пиролиза и как растворитель. Бензол и толуол разделяют четкой ректификацией. Значительно сложнее схема разделения ароматических углеводородов C₈ (смесь изомеров ксилола и этилбензола). Необходимость раздельного получения этих углеводородов диктуется их последующим применением. В настоящее время из изомеров ксилола наибольшим спросом пользуется *n*-ксилол, являющийся исходным сырьем для производства фталевой кислоты и ее эфиров (сырье для синтетического волокна). Исходя из этих соображений *o*- и *m*-ксилолы иногда подвергают частичной изомеризации в *n*-ксилол. *o*-Ксилол используют для получения (через фталевый ангидрид) смол и пластификаторов, *m*-ксилол применяют в производстве полиэфиров. Этилбензолы подвергают дегидрированию до стирола для последующего получения каучука и пластических масс.

Разделение смеси ароматических углеводородов C₈ четкой ректификацией идет только частично; это легко видеть из данных по их температурам кипения (в °C):

Этилбензол	136,2	<i>m</i> -Ксилол	139,1
<i>n</i> -Ксилол	138,4	<i>o</i> -Ксилол	144,4

Наиболее значительно от остальных изомеров отличается по температуре кипения *o*-ксилол, что позволяет отделить его в первую очередь. Для этого требуется колонна с 100—150 тарелками, работающая с кратностью орошения от 15:1 до 20:1. Перегонка удорожается тем, что отгон должен составлять около 80% от поступающего сырья*.

При получении смеси ксилолов в виде технического ксилола, который направляют на производство *n*-ксилола или используют как растворитель, схема ректификации изменяется. Например, для выделения этилбензола высокой чистоты принципиальная схе-

* Данные П. Д. Минка.

ма установки предусматривает три последовательно работающих колонны с 130 клапанными тарелками в каждой.

Принципиальная технологическая схема установки выделения этилбензола на Новополоцком НПЗ* представлена на рис. 81. Колонны *K-1*, *K-2* и *K-3* представляют собой как бы одну разрезную

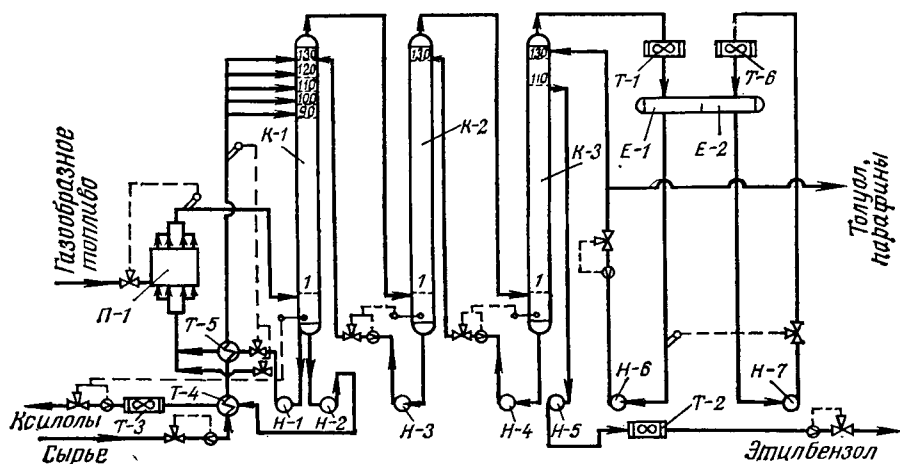


Рис. 81. Схема установки выделения этилбензола:

K-1, *K-2*, *K-3* — ректификационные колонны; *П-1* — печь; *H-1* — *H-7* — насосы; *T-1*, *T-6* — конденсаторы-холодильники орошения соответственно I и II ступени; *T-2*, *T-3* — воздушные холодильники; *T-4*, *T-5* — теплообменники; *E-1*, *E-2* — емкости.

колонну: флегму с низа колонны *K-2* подают на верх колонны *K-1*, а флегму из колонны *K-3* на верх колонны *K-2*. С 110-й тарелки *K-3* отбирают этилбензол. Целевой продукт из *K-3* отбирают на 20 тарелок ниже верха колонны, чтобы предотвратить попадание в него следов толуола и парафинов. Флегмовое число в колонне *K-3* равно 120. Температуры кипения ксилолов и этилбензола очень близки, поэтому режим ректификации поддерживают за счет постоянства расхода всех потоков и их температур.

В табл. 30 представлен состав исходной смеси и получаемых продуктов. Данные этой таблицы свидетельствуют о высокой чистоте отбираемого этилбензола, а также о том, что в противоположность схеме ректификации с отбором *о*-ксилола в качестве остатка в данном случае в виде головного продукта отбирается всего 18% от смеси. Таким образом, *о*-ксилол и этилбензол из исходной смеси можно выделить четкой ректификацией. *м*- и *п*-Ксилол разделить ректификацией практически невозможно. Для разделения этих углеводородов используют значительную разницу в их тем-

* Деревенева И. П. и др. — Химия и технология топлив и масел, 1978, № 3, с. 34—37.

пературах замерзания. Высокая температура замерзания *n*-ксилола (13,3°C) позволяет отделить его от *m*-ксилола (т. зам. —47,9°C) низкотемпературной кристаллизацией.

Для получения чистых *n*- и *m*-ксилола необходимо иметь не менее двух ступеней кристаллизации: в первой ступени температура охлаждения минус 40°C, во второй минус 70 — минус 75°C. Охлаждение достигается вначале в теплообменниках холодных концентратов *n*-ксилола и маточных растворов, а затем посредством легкоиспаряющихся газов (например, этилена). Необходимость иметь такие низкие температуры для выделения относительно высокоплавкого *n*-ксилола объясняется тем, что он обычно находится в смеси с другими изомерами, задерживающими его кристаллизацию.

Разделение кристаллизацией затрудняется также образованием двойных и тройных эвтектических смесей *n*-ксилола с другими изомерами. Поэтому, с одной стороны, технологическая схема разделения является довольно сложной, а сооружение и эксплуатация холодильной установки значительно удорожают процесс. С другой стороны, вследствие образования эвтектических смесей с *n*-ксиолом отбор его от потенциала снижается. Особенно легко (при —35°C) образуется эвтектическая смесь *n*- и *o*-ксилола (24 и 76% соответственно); это возможно в случае разделения всех трех изомеров. После предварительного отделения *o*-ксилола ректификацией может образоваться эвтектическая смесь из 13% *m*- и 87% *n*-ксиолов при более низкой температуре (—52,4°C).

Основными аппаратами установки являются кристаллизаторы и фильтры (или центрифуги). Схема усложнена широко развитой системой регенерации холода (теплообменники, холодильники этилена, каскадная установка для охлаждения этилена и др.).

В 70-х годах сложная схема разделения *n*- и *m*-ксиолов низкотемпературной кристаллизацией стала все более интенсивно вытесняться схемой адсорбционного разделения. Этому в значительной степени способствовало развитие научных основ и технологии

Таблица 30. Углеводородный состав катализата и продуктов его разделения

Углеводороды	Состав, % (масс.)		
	катализат	этилбензол	остаток (технический ксилол)
Этилбензол	17,7	99,66	4,7
<i>n</i> -Ксилол	19,0	0,18	22,0
<i>m</i> -Ксилол	38,7	—	45,0
<i>o</i> -Ксилол	24,4	—	28,1
Другие углеводороды	0,2	0,16	0,2

получения цеолитов. Было установлено, что *пара*- и *мета*-изомеры хорошо разделяются на К-, Са- и Ва-формах цеолитов; при этом в первую очередь адсорбируется *n*-ксилол.

Наибольшее распространение получил адсорбционный процесс «Парекс». Для вытеснения адсорбированного компонента с цеолита используют различные десорбенты. Несмотря на то что процесс

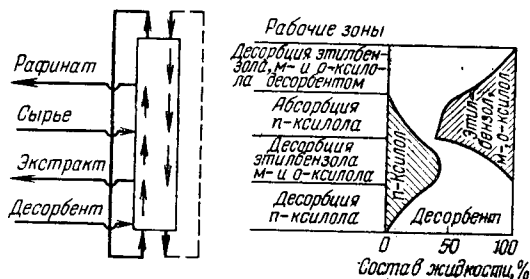


Рис. 82. Условная схема работы установки непрерывной адсорбции «Парекс».

Сплошные линии — движение жидких потоков, пунктир — движение адсорбента.

осуществлен с неподвижным слоем адсорбента, система подачи исходной смеси и десорбента сделали процесс непрерывным. На рис. 82 представлена условная схема работы установки. Существенным элементом схемы (см. рис. 83) является роторный распределительный клапан, позволяющий менять места ввода сырья и десорбента в адсорбер. Схема рис. 82 воспроизводит непрерывный

процесс адсорбции смеси ароматических углеводородов C_8 . Предпочтительная адсорбция данным адсорбентом того или другого компонента адсорбата выражается коэффициентом разделения $\alpha_{x/y}$:

$$\alpha_{x/y} = \frac{(x/y)_a}{(x/y)_n}$$

Здесь x и y — содержание первого и второго компонента, % (мольн.); индекс «а» обозначает адсорбированную фазу, а индекс «н» — неадсорбированную. Если $\alpha=1$, адсорбция обоих компонентов происходит в одинаковой степени, т. е. адсорбционное разделение неосуществимо. При $\alpha>1$ первый компонент (x) адсорбируется лучше. Если принять, что из смеси ароматических углеводородов C_8 уже выделены ректификацией этилбензол и *о*-ксилол, то происходит разделение только *n*- и *м*-ксилолов. Для цеолита X в К- и Ва-формах коэффициент разделения *n*- и *м*-ксилола равен $\alpha=3,75$, т. е. *n*-ксилол будет адсорбироваться значительно интенсивней.

На промышленной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 83, в качестве десорбента используют *n*-диэтилбензол. Процесс протекает в жидкой фазе на К- и Ва-форме цеолитов X или Y при 150—180 °С и 0,8—1,0 МПа. Адсорбент представляет собой гранулы, насыпанные 24 неподвижными слоями. В соответствии с этим роторный клапан снабжен 24 линиями,

соединяющими все слои с линиями подачи сырья и десорбента с линиями вывода экстракта и рафината. Экстракт представляет собой смесь *n*-ксилола и десорбента — *n*-диэтилбензола. Последний имеет т. кип. 183,6°C, т. е. *n*-ксилол легко можно от него отогнать.

В простейшем случае (при разделении только *n*- и *m*-ксилолов рафинат состоит из десорбента и *m*-ксилола, который тоже легко

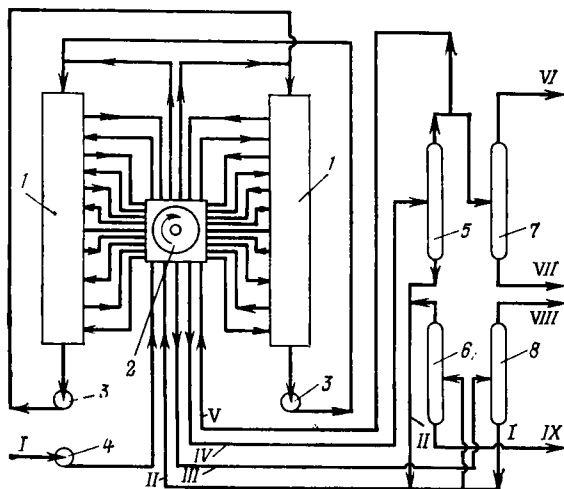


Рис. 83. Схема установки непрерывной адсорбции (процесс «Парекс»):

1 — адсорберы; 2 — ротаторный распределительный клапан; 3, 4 — насосы; 5 — колонна для выделения *n*-ксилола из экстракта; 6 — колонна для ректификации диэтилбензола; 7 — колонна для отделения толуола от *n*-ксилола; 8 — колонна для выделения этилбензола, *m*- и *o*-ксилолов из рафината;

I — исходное сырье; II — десорбент (диэтилбензол); III — рафинат; IV — экстракт; V — циркулирующий поток этилбензола; VI — бензол и толуол; VII — *n*-ксилол; VIII — этилбензол; *m*- и *o*-ксилолы; IX — продукты уплотнения диэтилбензола.

отделяется перегонкой. Схема рис. 83 соответствует разделению более сложной смеси: помимо колонн 5 и 8 (для отделения целевых продуктов соответственно от экстракта и рафината) имеется колонна 7, где от *n*-ксилола отгоняют толуол, который мог в небольшом количестве присутствовать в сырье, а также колонна 6 для поддержания постоянного состава десорбента. Чистота отбираемого *n*-ксилола превышает 99%.

Чтобы увеличить выход более ценного продукта — *n*-ксилола, на ряде установок включена система непрерывной изомеризации смеси ксилолов, отделяемой кристаллизацией или адсорбцией.

Как во всяком рециркуляционном процессе, при изомеризации *m*-ксилола в *n*- или *o*-ксилол целесообразная глубина превращения *m*-ксилола определяется составом равновесной смеси при данной температуре. Наряду с изомеризацией могут идти реакции диспропорционирования, например из *m*-ксилола могут образоваться

1,2,4-триметилбензол и толуол. При 700 К (427 °С) равновесный состав смеси соответствует 36,4% (мольн.) *м*-ксилола, 31,8% (мольн.) толуола и 31,8% (мольн.) триметилбензола. Повышение давления водорода приводит к нежелательному гидрированию ароматических углеводородов. Таким образом, катализаторы изомеризации должны обладать хорошей селективностью.

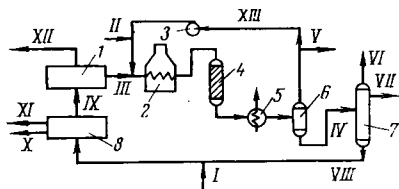


Рис. 84. Схема комплекса установок получения *n*- и *o*-ксилола с использованием процесса Октафайнинг:

1 — установка выделения *n*-ксилола; 2 — трубчатая печь; 3 — компрессор; 4 — реактор; 5 — холодильник; 6 — газосепаратор высокого давления; 7 — стабилизационная колонна; 8 — установка выделения *o*-ксилола; **I** — исходное сырье; **II** — свежий водородсодержащий газ; **III** — *м*-ксилол; **IV** — жидкие продукты изомеризации; **V** — водородсодержащий газ; **VI** — парафины $C_1 - C_8$; **VII** — парафины и нафтыны C_9 и выше, бензол и толуол; **VIII** — стабильный изомеризат; **IX** — поток на выделение *n*-ксилола; **X** — ароматические углеводороды C_9 и выше; **XI** — *o*-ксилол; **XII** — *n*-ксилол; **XIII** — циркулирующий водородсодержащий газ.

Одним из наиболее распространенных в промышленности процессов изомеризации является процесс *октафайнинг*. Изомеризацию осуществляют на платиновом катализаторе, нанесенном на алюмосиликат, при $\approx 2,0$ МПа, 420—485 °С, объемной скорости подачи сырья 0,5—1,0 ч⁻¹ и циркуляции водородсодержащего газа. Место установки изомеризации в общем комплексе разделения смеси ксилолов и этилбензола и принципиальная технологическая схема этой установки представлены на рис. 84.

Схема рис. 84 представляет собой замкнутую систему установок выделения *o*-ксилола (ректификацией) и *n*-ксилола (адсорбцией или низкотемпературной кристаллизацией) и изомеризации. Свежее сырье поступает на установку выделения *n*-ксилола в смеси со стабильным

изомеризатом. Рафинат, полученный после выделения *n*-ксилола, смешивают с циркулирующим и небольшим объемом свежего водородсодержащего газа, подогревают в печи 2 и пропускают через реактор 4 с неподвижным слоем катализатора. Теплота изомеризации невелика, поэтому съема тепла в реакторе не предусмотрено. Охладившись в холодильнике 5, продукты реакции отделяются от водородсодержащего газа в газосепараторе 6. Катализат подвергают стабилизации в колонне 7. Стабильный катализат (смесь ароматических углеводородов C_8) вместе с исходным сырьем возвращают на установку выделения *o*-ксилола.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ *n*-ПАРАФИНОВ

Некоторые компоненты высокооктановых бензинов, в первую очередь катализат риформинга, не могут быть использованы непосредственно в качестве товарного бензина из-за недостаточной концен-

трации легких (пусковые) фракций. Поскольку риформингу подвергают обычно фракцию бензина с началом кипения от 85 до 105 °С (а иногда и выше), протекающие при этом реакции гидрокрекинга не могут обеспечить требуемое стандартом содержание легких фракций. С другой стороны, в тяжелых фракциях катализата содержатся ароматические углеводороды C_9 и выше (их т. кип. от 152 до 176 °С), способствующие повышению нагарообразования в двигателях. Повышенное содержание ароматических углеводородов в бензинах приводит также к увеличению концентрации канцерогенных веществ в выхлопных газах двигателей.

Таким образом, добавление легких бензиновых фракций к бензинам риформинга, особенно полученным при жестком режиме, обеспечивает требуемый фракционный состав и снижает концентрацию нагарообразующих ароматических углеводородов. Естественно, что эти легкие компоненты должны обладать высоким октановым числом, близким к октановому числу бензина риформинга. Этому условию удовлетворяют легкие изопарафины (C_5 — C_8). Изопентан и изогексаны могут быть получены методом каталитической изомеризации.

Сущностью изомеризации является каталитическое превращение легких парафинов нормального строения в соответствующие изопарафины.

Наиболее ранние промышленные процессы изомеризации были предназначены для увеличения ресурсов изобутана — сырья для производства алкилата, являющегося высокооктановым компонентом авиационных бензинов. Первые промышленные установки такого типа начали строить в годы II мировой войны. Сырьем служил *n*-бутан, выделяемый из газов нефтепереработки. Процесс изомеризации *n*-бутана представлял особый интерес для тех заводов, на которых отсутствовали установки каталитического крекинга (газ каталитического крекинга богат изобутаном). Катализатором изомеризации служил хлорид алюминия, активированный HCl и используемый при мягком температурном режиме (90—120 °С) и при повышенном давлении в реакционной зоне. Сейчас на некоторых зарубежных заводах имеются установки изомеризации *n*-бутана (например, процесс «бутамер») с целью увеличения ресурсов сырья для получения алкилата, однако они имеют ограниченное распространение. Обычно там используют катализатор на основе платины. Процесс протекает при 150—205 °С, 1,5—3,0 МПа и объемной скорости 3—5 ч⁻¹ по жидкому сырью с циркуляцией водорода.

В послевоенные годы в связи с резким падением спроса на авиационный бензин процесс изомеризации на некоторое время утратил свое значение. Однако спустя несколько лет интерес к нему вновь пробудился из-за все возрастающих требований к качеству автомобильных бензинов. Установки каталитического рифор-

минга стали практически неизменным элементом нефтеперерабатывающего завода. При получении сырья риформинга наиболее легкая часть прямогонного бензина («головка») остается на заводе в виде компонента товарного бензина. Однако подавляющая масса перерабатываемых нефтей характеризуется низкооктановыми бензиновыми фракциями, и даже этот легкий бензин имеет обычно невысокое октановое число, например бензин н. к. — 85°С из ромашкинской нефти имеет октановое число всего 63,4. Подвергая легкую фракцию изомеризации, можно повысить ее октановое число на 15—20 единиц за счет превращения *n*-парафинов в углеводороды изостроения.

Это хорошо видно на примере *n*-гексана (т. кип. 69°С). *n*-Гексан имеет октановое число всего 26 (по моторному методу), а его изомеры характеризуются следующими октановыми числами (по моторному методу):

2-Метилпентан	. . . 73,5	2,2-Диметилбутан	. . . 93,4
3-Метилпентан	. . . 74,3	2,3-Диметилбутан	. . . 94,3

Разработка и усовершенствование катализаторов платиновой группы, применяемых для риформинга, позволили использовать катализаторы этого типа и для процесса изомеризации. За счет применения платинового катализатора оказалось возможным улучшить экономику процесса и повысить пропускную способность отдельных установок.

Основные факторы процесса

Термодинамически реакция изомеризации является низкотемпературной. В табл. 31 приведены равновесные концентрации изомеров некоторых парафинов, вычисленные для нескольких температур. Эти данные свидетельствуют не только о невысоких температурах изомеризации, но и о том, что низкие температуры способствуют образованию более разветвленных изомеров. Поскольку углеводороды с разветвленной цепью имеют более высокие октановые числа, при низкой температуре изомеризации получается бензин лучшего качества.

Исследование механизма изомеризации показало, что эта реакция имеет последовательный характер, т. е. изомеры с двумя и тремя метильными группами образуются через стадию изомеров с одной метильной группой. Таким образом, при углублении процесса концентрация высокоразветвленных изомеров в продукте увеличивается, и тем самым повышается его октановое число.

Скорость изомеризации *n*-парафинов значительно возрастает с увеличением их молекулярной массы. Так, проводя изомеризацию при 340°С на сульфиде вольфрама, Г. Н. Маслянский получил следующие относительные скорости изомеризации: для *n*-пентана 1,0,

Таблица 31. Состав равновесных смесей парафиновых углеводородов C_4-C_6

Данные А. А. Введенского

Углеводороды	Состав, % (мольн.)		
	при 25 °С	при 127 °С	при 327 °С
Парафины C_4			
<i>n</i> -Бутан	28,0	44,0	60,0
Изобутан	72,0	56,0	40,0
Парафины C_5			
<i>n</i> -Пентан	3,0	11,0	24,0
2-Метилбутан	44,0	65,0	67,0
2,2-Диметилпропан	53,0	24,0	9,0
Парафины C_6			
<i>n</i> -Гексан	1,3	6,1	19,0
2-Метилпентан	7,1	16,0	27,0
3-Метилпентан	2,5	7,5	15,0
2,2-Диметилбутан	84,0	61,0	29,0
2,3-Диметилбутан	5,1	9,4	10,0

для *n*-гексана 2,1, для *n*-октана 4,2. Отсюда следует, что изомеризацию целесообразно проводить селективно, т. е. для более легких фракций бензина при более жестком режиме и наоборот.

На современных промышленных установках для изомеризации *n*-пентана и *n*-гексана используют обычно бифункциональный катализатор, содержащий платину или палладий на кислотном носителе (оксид алюминия, цеолит). Несмотря на высокую изомеризующую способность этих катализаторов приходится вести процесс при относительно высоких температурах (350—400 °С при изомеризации пентана); при этом давление равно 3—3,5 МПа, а объемная скорость подачи сырья составляет 1,5—2,0 ч⁻¹. Отечественный катализатор ИП-62 содержит около 0,5% платины на оксиде алюминия; активирующим галогеном является фтор. Для повышения выхода целевого продукта процесс ведут с рециркуляцией непревращенного *n*-пентана. Выход изопентана за однократный пропуск сырья составляет 50—53%, а суммарный его выход равен 95—98%, т. е. близок к теоретическому. Для подавления побочных реакций расщепления осуществляют циркуляцию водородсодержащего газа в объеме ≈ 900 м³ на 1 м³ сырья.

Позднее были разработаны и другие, более эффективные отечественные катализаторы — НИП-66 и ИЦК-2*. Катализатор НИП-66 — алюмо-платиновый (0,6% Pt), промотированный хлором; ИЦК-2 содержит 0,8% палладия, нанесенного на цеолит типа

* Данные Н. Р. Бурсиан и др.

СаУ; насыпная плотность этих катализаторов 650—670 кг/м³. Катализатор НИП-66 более селективен и активен, чем ИЦК-2, и позволяет вести процесс при более низкой температуре.

Изомеризацию *n*-пентана и *n*-гексана можно осуществлять как раздельно, так и в смеси. Во втором случае изомеризации подвергают легкий бензин н. к. — 62°C. Хотя в этом случае достигается повышение октанового числа легкой части бензина в целом, но раздельная изомеризация позволяет выбрать более селективные режимы процесса.

Технологическая схема установки

Технологическая схема установки изомеризации напоминает схему каталитического риформинга, но гораздо проще последней, так как изомеризация протекает с незначительным тепловым эффектом и, следовательно, нет необходимости иметь систему из нескольких реакторов со ступенями промежуточного подогрева.

Типовая схема установки изомеризации представлена на рис. 85. Исходная фракция н. к. — 62°C поступает в колонну *K-1*,

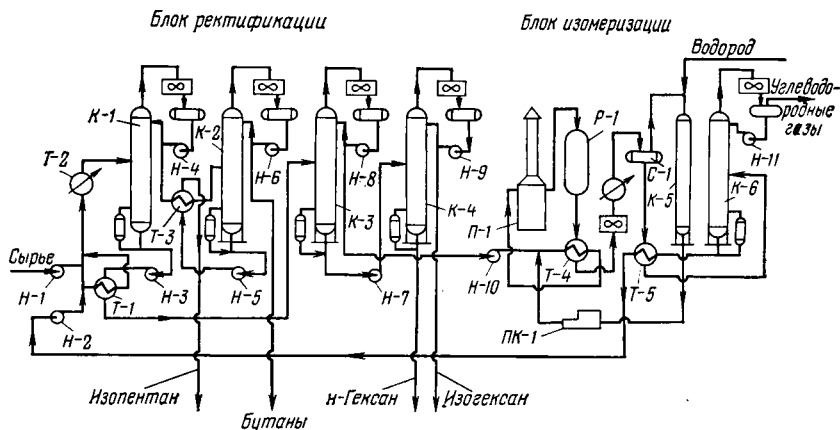


Рис. 85. Технологическая схема установки изомеризации:

K-1 — изопентановая колонна; *K-2* — бутановая колонна; *K-3* — *n*-пентановая колонна; *K-4* — изогексановая колонна; *П-1* — нагревательная печь; *Р-1* — реактор; *С-1* — сепаратор водородсодержащего газа; *K-5* — адсорбер-осушитель газа; *K-6* — стабилизационная колонна; *ПК-1* — компрессор водородсодержащего газа; *H-1* — *H-11* — насосы; *T-1* — *T-5* — теплообменники.

где от нее отделяются бутаны и изопентаны. Эта же колонна служит для отделения изопентана из стабильного катализата (изомеризата), поступающего из стабилизационной колонны *K-6*. В колонне *K-2* происходит отделение целевого изопентана от бутанов. С низа колонны *K-2* целевую изопентановую фракцию откачивают насосом *H-5* через теплообменник *T-3* и холодильник в

емкость. Головной погон (бутаны) после конденсации в воздушных конденсаторах-холодильниках частично подают на орошение (насосом *H-6*), а балансовое количество отводят с установки. Нижний погон колонны *K-1* представляет собой смесь *n*-пентана и гексана, разделяемую в колонне *K-3*; *n*-пентан является головным погоном этой колонны. В колонне *K-4* происходит отделение смеси изогексана от *n*-гексана.

Сырье реакторного блока — *n*-пентан (представляющий собой смесь *n*-пентана из исходного сырья и непревращенного *n*-пентана после реакции) — откачивают насосом *H-10*, смешивают с циркулирующим водородсодержащим газом от компрессора *ПК-1*, подогревают в теплообменниках *T-4* и в печи *П-1* и подают в реактор *P-1*, заполненный катализатором. В начале пробега температура в реакторе примерно 380 °С, а в конце вследствие некоторого дезактивирования катализатора она поднимается до 430—450 °С.

Паро-газовая смесь продуктов реакции охлаждается и конденсируется в теплообменниках *T-4*, в воздушных и водяных конденсаторах-холодильниках. В газосепараторе *C-1* отделяется водородсодержащий газ, который, смешиваясь со свежим водородсодержащим газом, проходит адсорбер *K-5*, заполненный цеолитами, для удаления влаги. Осушенный газ поступает на прием компрессора *ПК-1*. Нестабильный изомеризат с низа сепаратора *C-1* охлаждается в теплообменнике *T-5* и подвергается стабилизации в колонне *K-6*. Сверху уходит углеводородный газ, а снизу стабильный изомеризат, направляемый, как сказано выше, на разделение в блок ректификации.

В зависимости от углеводородного состава прямогонной фракции н. к. — 62 °С (*C*₅—*C*₆) октановое число изомеризата будет изменяться. Так, применительно к фракции ромашкинской нефти, содержащей 27,5% изопентана, 44,0% *n*-пентана и 26,2% изогексана, получается изомеризат с октановым числом 85 по моторному методу*. Октановое число чистого изопентана (2-метилбутан) равно 90,3 по моторному методу. Октановые числа изомеров гексана были приведены на стр. 228. Поскольку изогексановая фракция содержит несколько изомеров, ее обычно не разделяют. Расход водорода на процесс невелик — всего 0,1—0,3% на сырье.

* Данные В. В. Средина и Э. А. Киселевой.

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ПРОЦЕССОВ

К гидрогенизационным процессам обычно относятся:

а) гидроочистка, которая ставит своей основной целью удаление сернистых соединений и непредельных углеводородов, а при более жестком режиме — гидрирование ароматических углеводородов до нафтенов (применительно к керосиновым и дизельным фракциям);

б) гидрообессеривание тяжелых нефтяных остатков, котельного топлива;

в) собственно гидрокрекинг — каталитический процесс более глубокого превращения сырья различного фракционного состава (но преимущественно тяжелых сернистых дистиллятов и остатков) с целью получения светлых нефтепродуктов — бензина, реактивного и дизельного топлива*.

Значение гидрогенизационных процессов за последние годы необычайно быстро возросло. Так, на 1 января 1976 г. доля гидрогенизационных процессов в США составила** 42,2% на перерабатываемую нефть, в том числе 29,4% на гидроочистку, 7,2% на гидрообессеривание остатков и 5,6% на гидрокрекинг. Из этих данных видно, что первое место по суммарной мощности занимает гидроочистка (примерно 70% от мощности всех гидрогенизационных установок). Это объясняется значительно более поздним внедрением гидрокрекинга (с 1959—60 гг.), а также менее сложной по сравнению с гидрокрекингом технологией гидроочистки (преимущественно легкое сырье и обусловленное этим умеренное давление в системе).

Непосредственное присоединение водорода к углеводородным молекулам исходного сырья может происходить только при наличии в них двойных и тройных связей. При этом наиболее легко насыщаются ацетиленовые углеводороды, затем идут диены, а за ними олефины алифатического и циклического строения. Устойчивые двойные связи ароматических углеводородов требуют для своего насыщения уже более высоких парциальных давлений водорода.

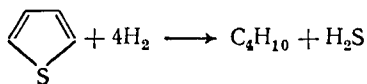
Примером наименее глубокого гидрогенизационного облагораживания является гидрирование фракций пиролизной смолы. Эти

* Здесь перечислены процессы, относящиеся к получению топливных компонентов, и не упоминаются гидрогенизационные процессы, относящиеся к получению масел и очистке парафина.

** Подсчитано по данным статей в Oil a. Gas J., 1975, v. 73, № 52, p. 133—158; 1976, v. 74, № 13, p. 124—150.

фракции (C_5 и выше) содержат большое количество диенов, легко переходящих в полимеры, которые затрудняют последующую переработку. Для избирательного гидрирования диенов, не затрагивающего олефинов и ароматических углеводородов, применяют специальные гидрирующие катализаторы, например палладиевые. Приобретая химическую стабильность после первой ступени гидрирования, эта фракция поступает на вторую ступень, где гидрируются олефины. Гидрирование диенов проводят в очень мягких условиях: при $20-75^\circ\text{C}$ и $4-5$ МПа. Никаких побочных реакций расщепления при этом не наблюдается.

Вторым видом гидроочистки, идущим более глубоко и менее избирательно, является очистка дистиллятов от сернистых соединений. В этом случае применяют стойкие к сере катализаторы — алюмо-кобальт- или алюмо-никель-молибденовые. Основой процесса является то, что энергия связи $C-S$ (227 кДж/моль) значительно меньше, чем для связи $C-C$ (≈ 332 кДж/моль). В процессе гидроочистки нефтепродукта, содержащего тиофеновую серу, происходит разрыв тиофенового кольца с превращением серы в сероводород, а углеводородной части в бутан путем насыщения свободных и двойных связей:



Помимо этой целевой реакции протекают и побочные — частичное расщепление углеводородов и насыщение водородом образовавшихся непредельных углеводородов до парафинов. Однако доля этих реакций при гидроочистке невелика. Так, при гидроочистке дизельной фракции $240-350^\circ\text{C}$ самотлорской нефти получается 96% гидроочищенного дизельного топлива, 2% отгона (бензиновые фракции) и 0,75% углеводородного газа, остальное — сероводород и потери. При этом, если гидроочистке подвергают дистиллят вторичного происхождения, происходит и насыщение непредельных углеводородов. Большей частью гидроочистку осуществляют при $350-400^\circ\text{C}$ и $3-5$ МПа.

Имеются и значительно более глубокие формы гидроочистки, например гидрооблагораживание дизельных фракций, обычно получаемых каталитическим крекингом, с целью повышения их цетанового числа посредством частичного гидрирования ароматической части до нафтенов с одновременным насыщением непредельных и удалением серы. Такой процесс, сопровождающийся значительным изменением химического состава сырья, проводят обычно при высоком давлении — до 15 МПа.

Гидроочистке подвергают разные дистилляты — от бензинов до тяжелых газойлей как прямой гонки, так и вторичного происхождения.

Значительно более сложен процесс гидрообессеривания остаточного нефтяного сырья. Известно, что в прямогонных остатках концентрируются помимо сернистых соединений, переходящих в остаток в количестве 60—80% (от суммарного содержания серы в нефти), и другие каталитические яды и дезактиваторы — смолисто-асфальтеновые, азотсодержащие компоненты, а главное металлоорганические соединения (ванадия, никеля и др.). При этих условиях очень трудно сохранять постоянную активность катализатора в течение длительного времени и обеспечивать эффективный контакт сырья, водорода и катализатора. Если на основе сернистых остатков получают котельное топливо с умеренным содержанием серы (например, 1% масс.), происходит частичное разложение сырья с образованием $\approx 1\%$ газа, 7—8% бензино-керосиновой фракции и $\approx 90\%$ котельного топлива.

Наиболее глубокой формой гидрогенизационных процессов является гидрокрекинг.

При обычном термическом и каталитическом крекинге происходит перераспределение водорода, содержащегося в сырье, между продуктами крекинга. Чем тяжелее сырье и чем больше в нем асфальто-смолистых веществ, тем больше образуется при крекинге тяжелых, обедненных водородом компонентов — крекинг-остатка и кокса. Особенно отчетливо это проявляется при коксовании тяжелого высокоароматизированного сырья. Например, при коксовании остатка $>450^\circ\text{C}$ термогазойля (исходное сырье для производства сажи) было получено 63,8% кокса, 34,2% газа и всего 2% жидких фракций. В данном случае произошло практически полное распределение водорода и углерода между газом и коксом, т. е. было достигнуто предельно возможное для данного сырья концентрирование углерода.

Если в зону крекинга вводить водород, при соответствующем его парциальном давлении в реакционной смеси и в присутствии гидрирующих катализаторов, даже при глубоком превращении тяжелого сырья можно получить высокий выход легких дистиллятов при полном отсутствии или при минимальных коксоотложениях. Такая форма каталитического крекинга, протекающего в присутствии водорода, носит название гидрокрекинга (ранее процесс называли деструктивной гидрогенизацией).

Процесс деструктивной гидрогенизации в его первоначальном промышленном оформлении был разработан довольно давно применительно к твердому органическому сырью — углю, сланцам и их производным. Первые исследовательские работы в этой области были проведены в начале 1900-х годов П. Сабатье (Франция) и В. Н. Ипатьевым (Россия). Первые промышленные установки деструктивной гидрогенизации угля и смолы, получаемой полукоксованием углей, были введены в эксплуатацию в 1927 г. в Германии, не обладавшей нефтяными ресурсами и развившей впоследствии свою топливную промышленность на базе твердых горючих ископаемых. Значительные работы в области гидрогенизации углей были проведены в Германии Ф. Бергиусом, поэтому промышленный про-

цесс некаталитической гидрогенизации угля иногда носит название бергинизации. Несколько позднее установки деструктивной гидрогенизации были сооружены в Англии.

Характерно, что в странах, богатых нефтью (Советский Союз и США), несмотря на большой объем исследований по деструктивной гидрогенизации промышленный процесс в его первых модификациях не получил широкого внедрения из-за исключительно неблагоприятных экономических показателей.

На установках деструктивной гидрогенизации (применительно и к углю, и к тяжелым нефтяным остаткам) расходовалось много водорода (5—7% масс. на сырье), так как целевым продуктом являлся только бензин, а все промежуточные фракции возвращали на рециркуляцию. С другой стороны, водород получали дорогим и малопродуктивным железо-паровым методом, в то время как в настоящее время наиболее эффективным признан метод каталитической конверсии газообразных углеводородов, в основном метана.

Технологическое оформление установок деструктивной гидрогенизации сложно, так как процесс протекает при высоких давлениях (30—70 МПа) и температуре (420—500°C). Гидрирование должно осуществляться в две или три стадии (в зависимости от сырья), т. е. цех гидрирования представлял собой целый комплекс установок с дорогостоящими аппаратурой и оборудованием высокого давления. Развитие в 40—50-х годах каталитического крекинга и коксования — значительно более простых и дешевых процессов — заставило совершенно отказаться от внедрения деструктивной гидрогенизации на нефтеперерабатывающих заводах.

В то же время в послевоенные годы необычайно широко начали использовать процессы гидроочистки разных продуктов нефтепереработки — от легких фракций (сырье каталитического риформинга) до смазочных масел. Весьма перспективной оказалась деструктивная гидрогенизация, осуществляемая при более мягком режиме давления (3—20 МПа) и приводящая к достаточно глубокому превращению сырья при умеренных расходах водорода (1—3%). Такая разновидность деструктивной гидрогенизации получила название гидрокрекинга. Пониженные расходы водорода и умеренные давления при гидрокрекинге оказались возможными по следующим причинам:

1) помимо разработки экономичных способов получения водорода существенный его объем (в качестве побочного продукта) давали установки каталитического риформинга, получившие широкое распространение;

2) были созданы стойкие к сере и высокоактивные катализаторы, обеспечившие эффективное использование сырья и необходимую гибкость процесса;

3) в качестве целевых продуктов получали не только бензин, но и более тяжелые дистилляты, что снизило средний расход водорода на процесс.

Важной причиной возрождения гидрогенизационных процессов на новой, более совершенной основе явилась возросшая добыча сернистых и высокосернистых нефтей. Чтобы из этих нефтей получить продукты, по качеству отвечающие требованиям современной техники, стали необходимы соответствующие эффективные методы их облагораживания. Не меньшую роль сыграли и экологические соображения, в первую очередь то, что при сжигании сернистых котельных топлив возникает сильнейшее отравление атмосферы. Например, в 1970 г. с продуктами сгорания в мире было выброшено в атмосферу около 150 млн. т SO_2 .

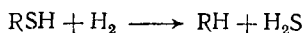
При гидрокрекинге из тяжелого сернистого дистиллятного или остаточного сырья получают в значительных количествах бензин, реактивное и дизельное топливо, причем в зависимости от расхода водорода и режима можно ориентировать процесс на получение максимального выхода любого из перечисленных продуктов. Процесс, как правило, двухступенчатый: на первой ступени используют сероустойчивые катализаторы типа катализаторов гидроочистки и происходит гидрооблагораживание сырья при его частичном разложении. На второй ступени на гидрокрекирующих катализаторах, содержащих металлы VI и VIII групп (главным образом Co, Ni, W, Mo, Pt) на носителях (алюмосиликаты аморфного типа или цеолиты) происходит превращение сырья до требуемой глубины. Обе ступени характеризуются высоким парциальным давлением водорода (давление в системе 15—20 МПа) и несколько более высокими, чем при гидроочистке, температурами (400—450°C).

ГИДРООЧИСТКА ДИСТИЛЛЯТОВ

Теоретические основы

Выше отмечалось, что гидроочистка является наименее глубокой формой гидрогенизационных процессов. Гидроочистке подвергают как прямогонные дистилляты (бензин, реактивное и дизельное топливо, вакуумные газойли), так и дистилляты вторичного происхождения (легкая фракция пиролизной смолы, бензины, легкие газойли коксования и каталитического крекинга).

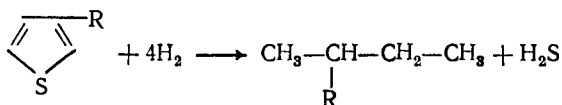
Эти дистилляты проходят гидроочистку для удаления сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений, а также для насыщения непредельных углеводородов, если дистиллят вторичного происхождения. Все сернистые соединения (или большая их часть) переходят при гидроочистке в сероводород с образованием при этом насыщенного углеводорода. Например, меркаптаны, присутствие которых свойственно более легким фракциям, реагируют по уравнению:



Сульфиды превращаются так:



Для тяжелых фракций свойственно наличие тиофеновой серы:



Азот- и кислородсодержащие соединения переходят при гидроочистке соответственно в аммиак и воду с одновременным образованием углеводородов данной структуры.

На рис. 86 представлена температурная зависимость констант равновесия гидрогенолиза сернистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье. Видно, что $\lg K_p$ во всем рассмотренном интервале температур имеет положительное значение. Выделяется прямая для тиофена, имеющая значительно больший угол наклона, т. е. константа равновесия гидрогенолиза тиофена наиболее быстро падает с ростом температуры. Скорость гидрогенолиза сернистых

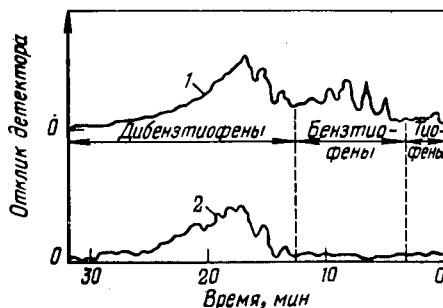
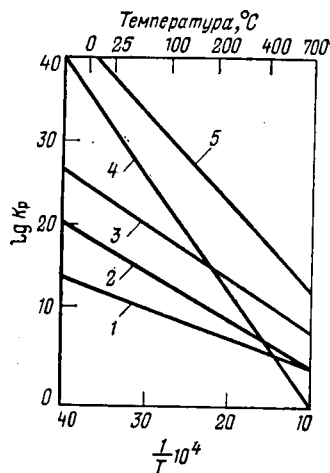


Рис. 87. Хроматограммы вакуумного газойля (1) и продукта его гидроочистки (2).

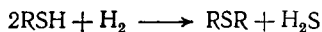
Рис. 86. Константы равновесия реакций гидрогенолиза сернистых соединений: 1 — этилмеркаптан; 2 — тиациклогексан; 3 — 2-пропилсульфид; 4 — тиофен; 5 — диэтилди-сульфид.

соединений уменьшается при переходе от меркаптанов к производным тиофена и ароматическим сульфидам.

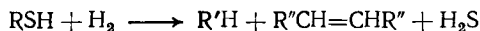
При усложнении структур, окружающих тиофеновое кольцо (увеличение числа ароматических колец в молекуле), стабильность соединения возрастает. На рис. 87 представлены хроматограммы сернистого вакуумного газойля до и после гидроочистки. Видно,

что если тиофены и бензтиофены были почти нацело удалены, то дибензтиофены сохранились в заметном количестве.

При недостатке водорода возможен переход одних сернистых соединений в другие. Так, меркаптаны могут образовать не только сероводород, но и сульфиды



или вместо насыщенных углеводородов — олефины:



При гидроочистке дистиллятов вторичного происхождения, содержащих непредельные углеводороды, отмечено взаимное влияние их и тиофена на скорость гидрогенолиза и гидрирования. На рис. 88 показан характер этой зависимости, полученной И. В. Калечицем для гептена и тиофена на промышленном алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе. По оси абсцисс отложена обратная величина температуры, изменяемой от 250 до 475 °С. При повышенных температурах (левая часть графика) прямые идут почти параллельно, т. е. скорости обеих реакций изменяются в этой области практически одинаково, поэтому повышением температуры нельзя увеличить избирательность какой-то одной реакции. Определение скорости гидрирования гептена без тиофена показало, что в области более высоких температур, соответствующих режимам промышленной гидроочистки, скорость выше, чем в присутствии тиофена, т. е. последний тормозит гидрирование.

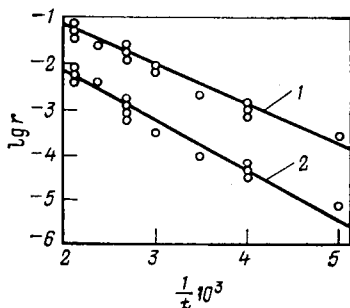


Рис. 88. Зависимость скорости гидрогенолиза тиофена (1) и гидрирования олефинов C_7 (2) от температуры.

Традиционные катализаторы гидроочистки (табл. 32) — алюмо-кобальт-молибденовые (АКМ) и алюмо-никель-молибденовые (АНМ). Гидрирующими компонентами являются кобальт, никель и молибден, находящиеся в свежем катализаторе в виде оксидов, нанесенных на оксид алюминия. В алюмо-никель-молибденовый катализатор на силикатной основе (АНМС) добавляют для прочности 5—7% диоксида кремния. В процессе гидроочистки оксиды металлов переходят в сульфиды. Катализатор АКМ имеет высокую активность и селективность по целевой реакции обессеривания,

почти не сопровождающегося гидрокрекингом, и достаточно активен в процессе насыщения непредельных углеводородов водородом. Катализатор АНМ менее активен при насыщении непредельных, но способен вызывать насыщение ароматических углеводородов и более активен при гидрировании азотистых соединений.

Таблица 32. Основные отечественные катализаторы, применяемые при гидроочистке моторных топлив

Показатели	АКМ	АНМ	АНМС
Насыпная плотность, кг/м ³	640—740	640—740	640—740
Удельная поверхность, м ² /кг, не менее	100	100	100
Содержание, % (масс.)			
активные компоненты			
CoO, не менее	4,0	—	—
MoO ₃ , не менее	12,0	12,0	12,0
NiO, не менее	—	4,0	4,0
SiO ₂	—	—	5,0—7,0
вредные примеси			
Fe ₂ O ₃ , не более	0,16	0,16	0,16
Na ₂ O, не более	0,08	0,08	0,08
влаги, удаляемая при 650 °С, не более	2,5	2,5	2,5
пыль и крошка, не более	2,5	2,5	2,5
Индекс прочности на раскалывание гранул, кгс/мм, не менее	1,1	1,0	1,2
Относительная активность по обессериванию, усл. ед., не менее	95	95	95

Длительные промышленные испытания катализатора АНМ на установке, где перерабатывали смесь дизельного топлива с легким каталитическим газойлем (до 50%), содержащую 1,5—1,9% серы, показали, что к концу первого года эксплуатации глубина обессеривания достигала 85—96%. При этом температура гидроочистки была 345—355 °С, давление 2,9—3,5 МПа, объемная скорость подачи 1,6—3,0 ч⁻¹, кратность циркуляции 260—400 м³ на 1 м³ сырья. Аналогичную глубину обессеривания на катализаторе АКМ достигали при 400—410 °С и после того, как катализатор проработал всего 4 месяца*. Однако катализатор АНМ менее термически стабилен и механически прочен.

* Данные Д. Ф. Варфоломеева и сотр.

В процессе гидроочистки помимо сернистых соединений из дистиллята удаляются азотистые и кислородсодержащие компоненты, а также металлы (ванадий, никель), что особенно важно для тяжелого сырья (вакуумные газойли).

Склонность различных углеводородов, содержащих в молекуле двойные связи, к насыщению водородом неодинакова. Выше упоминалось об избирательном гидрировании диенов, присутствующих в легких фракциях пиролизной смолы. Наиболее быстро гидрируются диены с сопряженными связями, за ними следуют олефины. Ароматические углеводороды гидрируются наиболее трудно, при этом к водороду наиболее стабильно бензольное кольцо. Полициклические ароматические углеводороды менее стабильны: происходит насыщение водородом одного из колец до нафтенового с соответствующим снижением степени ароматичности. Например, при гидроочистке сырья каталитического крекинга (вакуумные газойли) на катализаторе АНМ происходит частичное снижение содержания полициклических ароматических углеводородов, что благоприятно влияет на крекинг.

Частичное снижение содержания алкилнафталиновых углеводородов во фракциях дизельного топлива повышает его цетановое число. Однако для достаточно полного гидрирования даже полициклических ароматических углеводородов требуется ужесточение режима гидроочистки, в первую очередь повышение парциального давления водорода.

Термодинамически процесс гидроочистки низкотемпературный. Для быстрого протекания реакций на существующих промышленных катализаторах достаточно температура 330—380 °С. Поскольку реакции присоединения водорода сопровождаются уменьшением объема, давление в реакционной зоне оказывает решающее влияние на глубину процесса. Наиболее часто при гидроочистке применяют давление 2,5—5,0 МПа.

Суммарный тепловой эффект гидроочистки положителен и составляет 20—87 кДж на 1 кг сырья (5—20 ккал/кг) для прямогонных фракций. Добавление к прямогонному сырью до 30% фракций вторичного происхождения повышает теплоту реакции до 125—187 кДж/кг (30—40 ккал/кг) в зависимости от содержания непредельных в сырье*.

Основные параметры процесса

Гидроочистке подвергают дистилляты различного фракционного и химического состава, поэтому параметры режима и расход водорода весьма различны.

* Аспель Н. Б., Демкина Г. Г. Гидроочистка моторных топлив. Л., Химия, 1977. 160 с.

Таблица 33. Расход водорода на гидроочистку сернистых нефтепродуктов

Катализатор АКМ, парциальное давление водорода 2—3 МПа, температура 365—375 °С, объемная скорость подачи сырья 2—3 ч⁻¹, кратность циркуляции газа 300—400 м³/м³, степень обессеривания 95%, степень превращения азота 75—85%

Сырье гидроочистки	Содержание в сырье, % (масс.)		Иодное число, г I ₂ на 100 г сырья	Расход водорода, %
	сера	азот		
Прямогонный бензин	До 0,2 0,5—0,6	Следы 0,003	1—3 ≈5	0,05—0,07 0,12—0,15
Смесь прямогонного и вторичного бензина	0,7—0,8	0,01—0,02	≈25	0,3—0,35
Прямогонный керосин	0,2	0,003	≈3	0,07—0,08
	0,5	0,005	≈5	≈0,15
Прямогонное дизельное топливо	0,6	0,01	≈5	≈0,16
	1,2	0,01	≈6	≈0,26
Смесь дизельного топлива с легким газойлем каталитического крекинга	1,6	0,03	≈20	0,35—0,45
Вакуумный газойль	2,7	0,038	—	0,54—0,64

Примечание. Расход водорода при указанных условиях вычислен во ВНИИ НП.

Более легкие дистилляты, например бензины, легче подвергаются гидроочистке в соответствии с характером содержащихся в них сернистых соединений (меркаптаны, сульфиды) и более низкомолекулярных непредельных. С утяжелением сырья в нем появляются более стабильные сернистые соединения (например, тиофены) и труднее гидрируемые непредельные, если это сырье вторичного происхождения. В то же время при утяжелении сырья требования к содержанию серы в гидроочищенном продукте снижаются. Так, допустимое содержание серы в бензине, поступающем после гидроочистки на установку риформинга, составляет тысячные доли процента; содержание серы в реактивном топливе не должно превышать 0,05%, в дизельном 0,2%. Это обстоятельство несколько нивелирует режимы очистки сырья различного фракционного состава.

Расход водорода на гидроочистку тоже, естественно, связан с происхождением сырья и содержанием в нем серы. Содержание серы в прямогонных бензинах даже из высокосернистых нефтей относительно невелико; например, в бензиновой фракции 85—180 °С арланской товарной нефти с 3,04% серы имеется всего 0,12% серы. В то же время бензин, полученный замедленным

коксованием полугудрона с 2,5% серы, имел 0,60% серы*. Примерный расход водорода при гидроочистке различного сырья приведен в табл. 33.

Управляемыми параметрами гидроочистки являются температура, объемная скорость подачи сырья, давление и кратность циркуляции водородсодержащего газа.

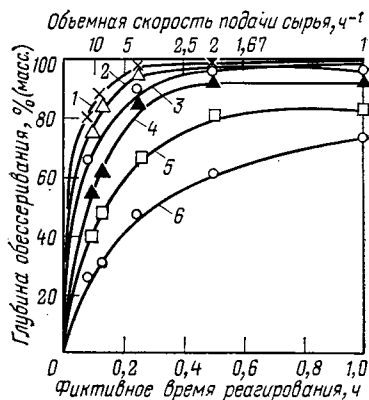
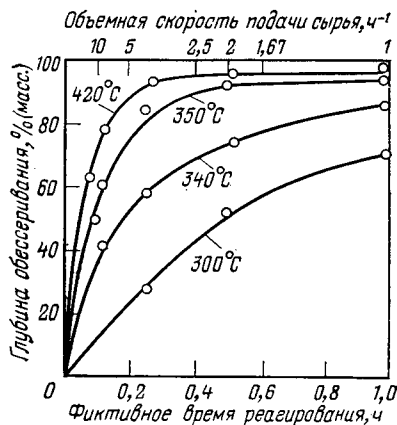


Рис. 89. Зависимость глубины обессеривания дизельного топлива от объемной скорости подачи сырья при 4 МПа и разной температуре.

Данные В. М. Курганова и др.

Рис. 90. Зависимость глубины обессеривания дизельного топлива от объемной скорости подачи сырья и давления при 380°C:

1—15 МПа; 2—10 МПа; 3—4 МПа; 4—2,2 МПа; 5—1,1 МПа; 6—0,55 МПа.

О пределах температур, используемых при гидроочистке, сказано на стр. 233. Ниже 330—340°C обессеривание протекает недостаточно глубоко, и при объемной скорости 4—5 ч⁻¹, соответствующей промышленным условиям, глубина обессеривания не превышает 55—58%. При 420°C ускоряются побочные реакции гидрокрекинга и быстрее дезактивируется катализатор.

Влияние температуры и объемной скорости подачи сырья на глубину обессеривания дизельного топлива видно из рис. 89. В данном случае при объемной скорости свыше 2,5 ч⁻¹ глубина обессеривания дизельной фракции при 350°C практически не меняется, достигнув 90—93%. С повышением парциального давления водорода (косвенным выражением которого является давление в системе) глубина обессеривания возрастает.

На рис. 90 видно, что наиболее эффективно повышение давления до 1,1—2,2 МПа: при 2,2 МПа и объемной скорости ≈ 3 ч⁻¹

* Данные З. И. Сюняева.

достигается 90%-ное обессеривание. Однако для высокосернистых топлив оправдано повышение давления до 4 МПа, так как это позволяет при той же глубине обессеривания повысить объемную скорость до 4 ч⁻¹, т. е. увеличить пропускную способность установки.

Высокое парциальное давление водорода может быть обеспечено только при циркуляции водородсодержащего газа. Кратность циркуляции водородсодержащего газа составляет от 200 до 700 м³/м³. Повышенную кратность циркуляции применяют для вторичного сырья (газойли коксования и каталитического крекинга) и для утяжеленного сырья (вакуумные газойли). Необходимая кратность циркуляции определяется также концентрацией водорода в газе, составляющей в промышленных условиях от 60 до 90% (об.). Чем выше концентрация водорода в циркулирующем газе, тем ниже может быть кратность циркуляции; например, 250 м³ газа с концентрацией водорода 90% (об.) эквивалентны такому объему газа с 75% (об.) водорода:

$$V = \frac{250 \cdot 0,9}{0,75} = 300 \text{ м}^3$$

Высокое парциальное давление водорода не только способствует обессериванию, но и удлиняет непрерывную работу катализатора.

Суммарное содержание серы в дистилляте еще не говорит о стабильности сернистых соединений, и выбор режима (сочетание температуры, объемной скорости и давления) диктуется индивидуальными свойствами сырья. В то же время известно, что чрезмерно глубокая сероочистка таких фракций, как керосиновые (реактивное топливо), вредна, так как из топлива удаляются естественные ингибиторы окисления. Сравнение образцов реактивных топлив, гидроочищенных до разной степени обессеривания и затем окисленных кислородом, показало, что с максимальной интенсивностью окисляются топлива с содержанием серы 0,03% и ниже*.

Промышленные установки гидроочистки

Промышленные установки гидроочистки могут быть самостоятельными или скомбинированными с другими. При этом гидроочистка может являться головным процессом комбинированной установки, замыкать ее или быть промежуточным звеном. Наиболее характерным примером первого случая является комбинированная установка риформинга бензина с его предварительной гидроочисткой. Схема подобной установки дана в гл. VI (рис. 73). В качестве второго примера можно назвать комбинированную установку ката-

* Данные А. И. Стехуна и Е. С. Чуршукова.

литического крекинга (типа 43-107) с предварительной гидроочисткой сырья — вакуумного газойля.

Известны схемы установок каталитического крекинга с глубокой гидроочисткой получаемых дизельных фракций с целью удаления сернистых соединений, насыщения непредельных углеводородов и частичного гидрирования бициклических ароматических углеводородов для повышения цетанового числа. Схемы промышленных установок, предназначенные для гидроочистки дистиллятов различного происхождения, довольно близки.

Ниже описана технологическая схема установки Л-24-7 для гидроочистки дизельного топлива (рис. 91). Сырьем служат дизельные прямогонные фракции с содержанием серы до 2,4%, полученные из высокосернистых нефтей, а также смеси прямогонных дизельных фракций и соответствующих дистиллятов вторичного происхождения. Установка имеет два блока, позволяющих перерабатывать два вида сырья отдельно, но имеющих некоторые общие элементы, в частности узел регенерации моноэтаноламина (МЭА), используемого для очистки циркулирующего газа от сероводорода.

Сырье насосом подают через систему теплообменников 3 в трубчатую печь 1. В линию выкида насоса врезана линия циркулирующего водородсодержащего газа от компрессора 10. Нагретая до 360—380 °С смесь сырья и циркулирующего газа проходит последовательно два реактора 2, заполненные катализатором (АКМ или АНМ). Предусмотрена возможность съема избыточного тепла реакции путем подачи в реакторы части холодного циркулирующего газа. Продукты реакции в виде газо-паровой смеси выходят из второго по ходу реактора, отдают часть тепла газо-сырьевой смеси, проходя через трубное пространство теплообменников 3, охлаждаются в холодильниках 4 и поступают в сепаратор 5 высокого давления, где от нестабильного катализата отделяется водородсодержащий газ, обогащенный сероводородом. Для удаления сероводорода используется очистка моноэтаноламином в абсорберах 14. Очищенный газ направляют в буферную емкость 8 для отделения захваченных капель раствора и обеспечения работы компрессора 10. В емкость 8 подают также свежий водород.

Нестабильный гидрогенизат из сепаратора 5 дросселируют до 0,6 МПа в сепараторе 6 низкого давления. В этом сепараторе за счет перепада давления из гидрогенизата выделяется растворенный углеводородный газ, также поступающий на очистку от сероводорода.

В катализате из сепаратора 6 помимо целевой фракции дизельного топлива содержится некоторое количество легких продуктов разложения (продукты гидрокрекинга) — тяжелые газовые компоненты и бензиновые фракции. Чтобы отделить эти фракции, направляют гидрогенизат через теплообменник в стабилизационную

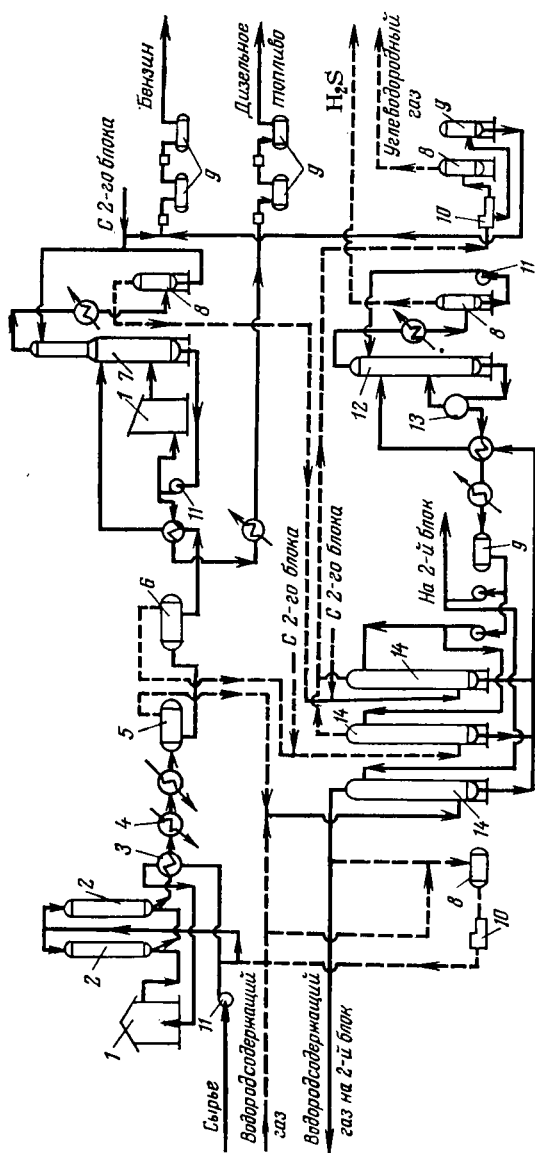


Рис. 91. Технологическая схема установки Л-24-7 для гидроочистки дизельного топлива:

1 — трубчатые печи; 2 — реакторы; 3 — теплообменник; 4 — холодообменник; 5 — насос; 6 — сепаратор высокого давления; 7 — сепаратор низкого давления; 8 — стабилизационная колонна; 9 — емкости; 10 — компрессоры; 11 — насосы; 12 — отгонная колонна; 13 — ректор; 14 — абсорбер; 15 — пункт — газ.

колонну 7. Отпаривание легких фракций проводят, циркулируя часть остатка из колонны 7 через печь 1; балансовое количество гидроочищенного дизельного топлива проходит теплообменник и, если сероводород удален не полностью, подвергается защелачиванию и водной промывке в емкостях 9.

В нижней правой части схемы показана система регенерации водного раствора моноэтаноламина, насыщенного сероводородом. Отпаренный в отгонной колонне 12 раствор моноэтаноламина после охлаждения возвращают в абсорбер 14, а сероводород выводят из системы.

Выделившийся в сепараторе 6 и очищенный от сероводорода углеводородный газ объединяют с газом стабилизации, дожимают компрессором 10 до 1,0 МПа и выводят с установки.

Примерный материальный баланс гидроочистки двух дизельных фракций (240—350 °С): самотлорской нефти с содержанием серы 0,7% (масс.) (фракция I) и арланской нефти с 2,4% (масс.) серы (фракция II) приводится ниже:

	Фракция I	Фракция II
Поступило, % (масс.)		
Дизельное топливо	100	100
Водородсодержащий газ (в расчете на 100%-ный H ₂)	0,40	0,47
Итого	100,40	100,47
Получено, % (масс.)		
Гидроочищенное дизельное топливо	96,00	95,00
Сероводород	0,65	2,10
Углеводородный газ	0,75	0,67
Отгон (бензиновые фракции)	2,00	1,70
Потери	1,00	1,00
Итого	100,40	100,47

Примерные расходные показатели установки данного типа в расчете на 1 т сырья составляют:

Пар, кг	60,6	Топливо (мазут), кг	14,0
Электроэнергия, МДж	54,8	Газ, м ³	7,5
Вода, м ³	8,0		

Гидроочистка более тяжелого сырья — вакуумных газойлей (сырье каталитического крекинга) — проводится по аналогичной схеме. Вакуумные газойли, в отличие от более легкого сырья, содержат повышенные (для данной нефти) концентрации серы и азота и отличаются присутствием металлов, отравляющих катализатор. Например, вакуумный газойль арланской нефти, исполь-

зуемый в качестве сырья каталитического крекинга, имел следующие свойства:

ρ_4^{20}	0,891	Содержание, % (масс.)	
Фракционный состав, %		сера	2,7
до 300 °С	2	азот	0,038
до 350 °С	22	никель	$0,36 \cdot 10^{-4}$
до 450 °С	96	ванадий	$1,12 \cdot 10^{-4}$

Гидроочистку этого газойля осуществляли в трех последовательно включенных реакторах при давлении на входе 3,5 МПа и кратности циркуляции водородсодержащего газа 400—600 м³/м³ на катализаторе АКМ. Суммарная объемная скорость подачи сырья составляла 0,9—1,2 ч⁻¹ (в первом реакторе 3 ч⁻¹); температура в начале пробега 350 °С, в конце (через полтора года непрерывной работы) 385—390 °С; расход водорода 0,54—0,64% (масс.), т. е. 60—80 м³ на 1 т сырья. Полученный катализат содержал 0,4—0,6% серы. Азотистые соединения гидрировались на катализаторе АКМ слабо; содержание металлоорганических соединений снизилось более значительно — глубина их удаления достигала* 65—70%.

Подвергать гидроочистке вторичные дистилляты в чистом виде (без смешения с прямыми продуктами) не рекомендуется. Так, опыт гидроочистки бензинов термического крекинга показал, что обычный для прямогонного бензина режим (375 °С, 3,5 МПа, объемная скорость 5 ч⁻¹ и кратность циркуляции газа 300 м³/м³) не обеспечивает достаточно полного гидрирования сернистых, азотистых и непредельных соединений. Гидроочистка сопровождается образованием тяжелокипящих продуктов уплотнения и отложениями кокса в трубах нагревательной печи. Тепловой эффект гидрирования достиг 335—420 кДж/кг (80—100 ккал на кг). Смешение бензина термического крекинга и прямогонного бензина в соотношении 1:3 позволило получить гидрогенизат заданных качеств (для последующего риформинга) без изменения объемной скорости, но при ужесточении температурного режима (до 400 °С)**. Состав смеси прямогонного продукта со вторичным зависит от содержания непредельных в последнем. Так, введение в смесь всего 10% бензина пиролиза привело к забиванию теплообменников уже после 8 ч работы***.

Очистку фракций реактивного топлива можно проводить по двум вариантам: неглубокая (удаление сернистых и азотистых соединений) и глубокая (то же, с частичным насыщением ароматических углеводородов до их остаточного содержания 14%) с целью повышения эксплуатационных свойств топлива. В зависи-

* Данные Д. Ф. Варфоломеева и сотр.

** Данные Л. Н. Осипова и др.

*** См. Oil a. Gas J., 1974, v. 72, № 18, p. 190—200; № 19, p. 89—91.

мости от варианта гидроочистки этих фракций (пределы выкипания 140—230 °С) давление колеблется от 2,5 до 5,0 МПа, объемная скорость от 10 до 8 ч⁻¹, а кратность циркуляции водородсодержащего газа от 300 до 500 м³ на 1 м³ сырья*.

Особый случай — когда гидроочистке подвергают бензиновую фракцию пиролизной смолы. Эта фракция содержит 60—65% ароматических углеводородов; остальное представлено практически нацело непредельными. Если бензин пиролиза предназначен для последующего использования в качестве топливного компонента, достаточно одноступенчатая гидроочистка с насыщением только нестабильных диеновых и алкенилароматических углеводородов. Для этого используют палладийсульфидный катализатор, обладающий высокими активностью, селективностью и стабильностью к сере. Гидроочистку проводят при 2,2—2,5 МПа, объемной скорости 1,4—2,6 ч⁻¹ и кратности циркуляции водорода 100 м³ на 1 м³ сырья. Температура газо-сырьевой смеси на входе в реактор 60—75 °С; на выходе температура повышается до 170—195 °С за счет значительного теплового эффекта процесса**. Если же бензин пиролиза предназначен для извлечения из него ароматических углеводородов, практикуется двухступенчатая гидроочистка с полным насыщением непредельных, включая олефины.

ГИДРООБЕССЕРИВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Гидрообессеривание нефтяных остатков является наиболее сложным гидрогенизационным процессом, поскольку в остатках концентрируется основная доля компонентов, дезактивирующих катализатор, — серы, асфальтенов, металлов. В то же время гидрообессеривание остаточного сырья представляет значительный интерес как наиболее эффективный путь получения малосернистого котельного топлива.

Помимо прямого обессеривания остатков существуют и косвенные способы. Мазут подвергают вакуумной перегонке, а получаемый вакуумный газойль после гидроочистки смешивают с гудроном. Однако при этом удается выделить только 40—50% серы. Из других методов косвенного обессеривания можно назвать коксование тяжелых сернистых остатков с последующим гидрообессериванием тяжелой части дистиллята коксования; при рациональном использовании получаемого сернистого кокса данный метод может быть достаточно эффективным.

Предварительная деасфальтизация высокосернистых гудронов также снижает концентрацию вредных примесей в сырье, направляемом на гидрообессеривание, но, как и в варианте с использова-

* Данные Э. А. Киселевой, М. А. Смирновой и В. И. Тарабриной.

** Данные Г. Ф. Лесохиной, Т. Н. Мухиной и В. А. Ходаковской.

нием коксования, должна сопровождаться рентабельным использованием битума деасфальтизации.

Содержащиеся в остаточном сырье металлоорганические соединения частично переходят в неорганические соединения металлов (оксиды), которые отлагаются на катализаторе. При наличии стационарного слоя катализатора гидравлическое сопротивление слоя при этом повышается, что быстро приводит к вынужденному отключению реактора или к остановке. Катализатор после этого нельзя регенерировать обычным паро-воздушным методом, и его приходится возвращать на катализаторную фабрику.

Некоторые исследователи считают, что прямое обессеривание остатков, содержащих более 200 мг металлов на 1 кг, вообще неэкономично из-за большого расхода катализатора и оправдано только при возможности гидродеметаллизации таких остатков*. На рис. 92 представлено влияние количества металлов (V и Ni), содержащихся в сырье гидрообессеривания, на срок службы катализатора, выраженный объемом сырья, пропущенного через 1 кг катализатора для достижения заданной глубины обессеривания. Гидродеметаллизацию-обессеривание осуществляют на Co—Mo-катализаторе; носителем является θ -оксид алюминия с преобладанием пор диаметром 18—30 нм. Примерные условия: 385 °С, давление водорода ≈ 14 МПа, объемная скорость подачи сырья, 0,75 ч⁻¹, кратность циркуляции водородсодержащего газа ≈ 900 м³ на 1 м³ сырья **. При прямом обессеривании мазута содержание серы можно снизить на 80—95%.

Изучение катализаторов АКМ при гидрообессеривании деасфальтизатов и остатков показало, что диаметр пор оксида алюминия (носитель) имеет решающее значение. В подтверждение этого можно привести следующие данные***. Было синтезировано 4 образца катализатора АКМ с близким удельным объемом пор,

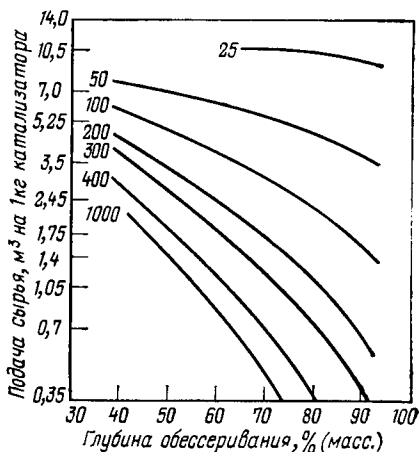


Рис. 92. Влияние количества металлов (V+Ni) в сырье на активность катализатора гидрообессеривания.

Цифры на кривых — содержание суммы V + Ni в сырье (мг/кг).

* Данные В. Л. Нельсона.

** Экспресс-информация ВИНТИ «Химия и переработка нефти и газа», 1976, вып. 17, III, с. 8—11.

*** Данные А. С. Эйгенсона и сотр.

но с различным их распределением. Обессеривающая активность образцов сопоставлена на рис. 93. В качестве сырья был использован деасфальтизат арланского гудрона, содержащий 4% (масс.) серы, 0,9% (масс.) асфальтенов, $15 \cdot 10^{-3}\%$ (масс.) ванадия и $6 \cdot 10^{-3}\%$ (масс.) никеля; коксумость 10,6% (масс.). Стабильность катализатора оценивали по длительности его работы при сохране-

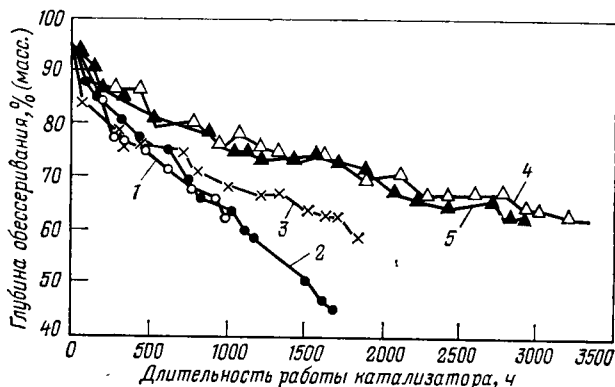


Рис. 93. Сопоставление обессеривающей активности алюмо-кобальт-молибденовых катализаторов с неодинаковым распределением размеров пор при разном среднем радиусе пор ($1 A=0,1$ нм):

1 — 7,3 нм; 2 — 8,1 нм; 3 — 7,6 нм; 4 — 14,6 нм; 5 — 15,2 нм.

нии глубины обессеривания не ниже 63% (что отвечало содержанию серы в гидрогенизате до 1,5% масс.). Исследования показали, что наибольшую стабильность имеют катализаторы 4 и 5 с наибольшим средним радиусом пор (≈ 15 нм). Оба они обладали и высокой демеетализирующей способностью (удаление ванадия и никеля на 85—90%). Наихудшие результаты дал промышленный катализатор (кривая 1). Увеличение диаметра пор носителя уменьшает диффузионное торможение процесса и тем самым интенсифицирует процесс и продлевает непрерывную работу катализатора.

Процесс гидрообессеривания проводят в псевдоожиженном или в неподвижном слое катализатора. Принципиальная технологическая схема для сырья, содержащего относительно невысокое количество металлов и асфальтенов, практически не отличается от схемы гидроочистки дистиллятного сырья, в частности сооружаются реакторы со стационарным слоем катализатора. Процесс с псевдоожиженным слоем отличается большей гибкостью, так как предусматривает медленное, но непрерывное обновление катализатора*.

* Подобная схема рассмотрена далее (см. рис. 97), применительно к более глубокому процессу гидрокрекинга остатков.

Таблица 34. Характеристика сырья для гидрообессеривания

Показатели	Мазут ромашкинской нефти	Гудрон ромашкинской нефти	Гудрон арланской нефти	Гудрон западно- сибирской нефти
Плотность ρ_{40}^{20}	0,9520	1,0145	1,0009	0,9851
Содержание фракций, % (масс.)				
до 350 °С	6	—	2	—
до 500 °С	45	15	28	13
Молекулярная масса	445	820	670	—
Элементный состав, % (масс.)				
углерод	85,38	85,76	83,65	85,34
водород	11,53	10,80	10,62	11,19
азот	0,25	0,40	0,46	0,42
сера	2,58	3,08	4,00	2,48
Содержание металлов, мг/кг				
ванадий	98	216	250	90
никель	40	150	100	20
Содержание асфальтенов, % (масс.)	7,15	14,70	17,30	—
Коксуемость, % (масс.)	8,38	18,52	16,20	10,19

В табл. 34 приведено качество остаточного сырья, подвергаемого гидрообессериванию, а в табл. 35 — материальный баланс процесса и качество целевого продукта (котельное топливо)*. Из этих данных видно, что в результате гидрообессеривания мазута и гудронов из сернистых и высокосернистых нефтей при относительно невысоком расходе водорода можно получить 91—96,7% стандартного котельного топлива с небольшим содержанием серы ($\approx 1\%$); содержание ванадия в этом топливе в 2,5—4 раза ниже, чем в сырье. Суммарный выход углеводородного газа и бензина не превышает 5—7% на сырье, что свидетельствует о неглубоком протекании гидрокрекинга. Как видно из табл. 35, получаемое котельное топливо имеет широкий фракционный состав, что особенно заметно в случае гудронов: содержание в топливе фракций, выкипающих до 500 °С, увеличивается с 15—28 до 60—62% (масс.). При этом, если и дальше снижать содержание серы в топливе (менее 1%), можно от катализата, полученного прямым гидрообессериванием, отгонять широкую фракцию с целью ее гидроочистки и последующего смешения с остатком.

* Данные В. В. Маншилина и др.

Таблица 35. Материальный баланс гидрообессеривания (% масс.) и качество получаемого котельного топлива

Показатели	Мазут ромашкинской нефти	Гудрон ромашкинской нефти	Гудрон арланской нефти	Гудрон западно- сибирской нефти
Израсходовано, % (масс.)				
сырье	100	100	100	100
водород	1,0	1,2	1,3	1,1
Итого:	101,1	101,2	101,3	101,1
Получено, % (масс.)				
сероводород	1,50	2,33	3,13	1,52
аммиак	0,10	0,17	0,17	0,15
газы C_1-C_4	0,7	1,0	3,2	2,1
бензиновая фракция	2,0	3,6	3,8	3,0
(до 180 °C)				
остаток >180 °C (ко- тельное топливо)	96,7	94,1	91,0	94,8
Итого:	101,0	101,2	101,3	101,1
Качество котельного топли- ва				
плотность ρ_4^{20}	0,9179	0,9448	0,9482	0,9390
фракционный состав				
т. выкипания 10% (масс.), °C	321	305	257	—
выкипает до 500 °C, % (масс.)	65	60	62	—
содержание				
сера, % (масс.)	1,02	0,98	1,00	0,95
ванадий, мг/кг	40	60	63	35
коксуемость, % (масс.)	5,4	7,5	8,3	5,9
вязкость при 80 °C,	3,2	5,5	4,0	5,1
усл. град.				
Марка топлива	М-40	М-100	М-40	М-40

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ И ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ

При гидроочистке дистиллятов и гидрообессеривании остатков происходит постепенное дезактивирование катализатора. Основную роль в этом процессе играют сернистые соединения, асфальто-смолистые вещества и металлы.

В табл. 36 приведены данные о среднем сроке службы катализаторов гидроочистки для различных видов сырья, полученные из практики эксплуатации зарубежных установок и обобщенные В. Л. Нельсоном. Срок службы катализатора условно выражен объемом сырья, пропущенного через 1 кг катализатора. Указаны

Таблица 36. Средний срок службы катализаторов гидроочистки

Сырье гидроочистки	Средний срок службы, м ³ сырья на 1 кг катализатора	Число регенераций	Максимальный средний срок службы, м ³ сырья на 1 кг катализатора
Прямогонный бензин	67,0	5*	334
керосин	50,0	4*	201
газойль	29,0	3,5	101,5
Тяжелый газойль и фурфурольный экстракт	33,2	2*	70
Вакуумный газойль	24,2	2*	52,5
Тяжелый и каталитический газойль	17,9	2,5	44,5
Бензин			
коксования	11,2	2,5	28
крекинга	10,5	2,5	26,2
пиролиза	11,6	2,0	23,1
Циркулирующий газойль			
легкий	28,4	3,0	85
тяжелый	11,2	2,5	28
Остаточное сырье с разным содержанием металлов, %			
<0,01	4,2	—	4,6
0,01—0,015	1,6	—	1,6

* Из-за истирания не более 7—8 регенераций.

средний объем сырья, пропускаемого за период между регенерациями, и общий условный срок службы катализатора, после которого катализатор необходимо перегружать. Видно, насколько различается срок службы катализатора в зависимости от фракционного и химического состава сырья.

Регенерацию катализаторов АКМ и АНМ осуществляют газом или паро-воздушным методом.

Подобно регенерации алюмо-платинового катализатора, для выжигания кокса 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% (масс.). При газо-воздушном методе содержание кислорода в конце регенерации не должно превышать 2%. Газо-воздушную регенерацию ведут при высоком давлении (3—4 МПа); максимальная температура в реакторах не должна превышать 550 °С; регенерация длится 100—120 ч.

В последние годы все больше распространяется паро-воздушная регенерация. Схема паро-воздушной регенерации значительно проще; процесс ведут при давлении, близком к атмосферному; расход пара составляет 350—900 м³ на 1 м³ катализатора; время регенерации сокращается*.

* Данные В. М. Курганова, Б. Э. Кушнер и А. В. Агафонова.

ГИДРОКРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

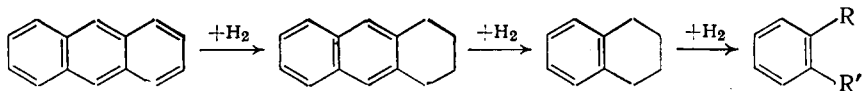
Общая характеристика процесса

Под гидрокрекингом подразумевают глубокое каталитическое превращение нефтяного сырья при высоком парциальном давлении водорода. Гидрокрекингу подвергают в основном тяжелое сырье — тяжелые сернистые газойли, деасфальтизаты гудронов, нефтяные остатки.

Целью процесса является получение светлых нефтепродуктов. В зависимости от расхода водорода и режима можно направить процесс на максимальный выход бензина, реактивного топлива или дизельных фракций. В значительно меньших масштабах гидрокрекинг используют для переработки бензинов с целью получения фракций легких изопарафинов (C_5-C_6) или газообразных углеводородов (в основном пропана и бутана).

Ранее было показано, что при гидроочистке, когда главной целью является удаление сернистых и других нежелательных компонентов и насыщение непредельных, образуются также продукты более легкого фракционного состава, чем сырье (газ, бензиновые фракции, а при гидрообессеривании остатков — газойли). Эти фракции получаются за счет гидрокрекинга исходного сырья; в результате, в отличие от термического и каталитического крекинга, образуются только продукты разложения, а реакции уплотнения подавляются воздействием водорода.

В соответствии с этим, при гидрокрекинге подвергаются насыщению в первую очередь коксообразующие компоненты. При рассмотрении гидрообессеривания упоминалось, что в получаемом жидком продукте сокращается по сравнению с исходным сырьем количество асфальтенов (представляющих собой сложный комплекс ароматических, наftenовых и гетероциклических структур) и частично разрушаются полициклические ароматические углеводороды, превращаясь в ароматические с меньшим числом колец. При более глубоком процессе гидрокрекинга происходит дальнейшее разрушение этих структур и переход от полициклических ароматических к моно- и бициклическим углеводородам — алкилароматическим, двухядерным алициклическим. Алкилбензолы могут отщеплять алкильную группу, но бензольное кольцо в условиях гидрокрекинга насыщается слабо. Если, например, взять за основу антрацен, то основное направление реакции выразится схемой:



Подобно этому, полициклические наftenы способны к реакциям последовательной дециклизации и деалкилирования с преоблада-

нием моноциклических нафтенов в продуктах глубокого превращения. Наблюдается также изомеризация циклов.

В процессе глубокого превращения при гидрокрекинге протекают разнообразные реакции: расщепление, изомеризация, алкилирование, гидродеалкилирование и др. Парафиновые углеводороды, расщепляясь, дают олефины и парафины меньшей молекулярной массы. Изоолефины, насыщаясь водородом, переходят в изопарафины; *n*-олефины предварительно изомеризуются и затем гидрируются. Благодаря этому в продуктах гидрокрекинга наблюдается значительная концентрация изопарафинов (особенно низкомолекулярных), превышающая равновесную. Возможна и изомеризация *n*-парафинов.

Промышленное оформление гидрокрекинга

Гидрокрекинг дистиллятного сырья, по сравнению с процессом для остаточного сырья, протекает при более низких температурах (370—425 °С) на бифункциональных катализаторах. Эти катализаторы обладают кислотными центрами и могут содержать никель, платину, палладий или никель с молибденом, нанесенные на активный оксид алюминия.

Повышение температуры гидрокрекинга остаточного сырья (425 °С и более) вызваны необходимостью активизировать реакции расщепления на катализаторе, имеющем относительно меньшую активность. Применяемые в этом случае катализаторы содержат металлы, способствующие гидрированию продуктов разложения, т. е. катализаторы, близкие к катализаторам гидроочистки (АКМ и АНМ). Носитель имеет слабую кислотность, частично нейтрализуемую в ходе процесса азотистыми соединениями, содержащимися в сырье.

Остаточное сырье обычно перерабатывают по двухступенчатой схеме: на первой ступени жидкое сырье контактирует (в стационарном или псевдооживленном слое) с серостойким катализатором. Тяжелую непревращенную часть сырья можно возвратить в качестве рецикулята, а полученную широкую фракцию направляют на вторую ступень, где в газовой фазе осуществляется более или менее глубокое ее превращение. На обеих ступенях используют более значительное, чем при гидроочистке, давление, так как высокие температуры гидрокрекинга (>400 °С) препятствуют реакциям насыщения непредельных и полициклических ароматических углеводородов водородом. В реакторах гидрокрекинга поддерживают давление 15—20 МПа.

Объемная скорость подачи сырья зависит от требуемой глубины превращения и составляет 0,5—4 ч⁻¹, кратность циркуляции водородсодержащего газа от 1000 до 1700 м³ на 1 м³ сырья.

Таблица 37. Теплота гидрокрекинга фракции 350—500 °С сернистой парафинистой нефти при разной глубине превращения

Данные Ю. М. Жорова

Выход продуктов, % (масс.) на сырье				Теплота реакции	
газ	бензин	дизельное топливо	остаток >350 °С	кДж/кг	ккал/кг
17,1	51,0	25,4	8,3	396,0	94,6
10,0	15,4	66,9	7,9	297,0	71,1
—	4,0	16,0	80,0	45,0	10,7

Гидрокрекинг представляет собой сложный комплекс реакций, причем варианты его довольно разнообразны как по перерабатываемому сырью, так и по принятой глубине процесса, поэтому нельзя установить более или менее единообразно теплоту реакции. Поскольку константы равновесия основных реакций присоединения водорода возрастают с понижением температуры, эти реакции экзотермичны. В табл. 37 приводятся некоторые данные по теплоте гидрокрекинга. Эти данные довольно разнородны и, естественно, теплота реакции тем больше, чем выше глубина превращения сырья.

Исходя из того что процесс гидрокрекинга экзотермичен, при его аппаратурном оформлении предусмотрена возможность отвода избыточного тепла 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 бы осуществить охлаждение потока (обычно частью циркуляционного газа). При этом для гидрокрекинга дистиллятного сырья на бифункциональном катализаторе рекомендуется некоторый общий подъем температуры по мере прохождения сырьем слоя катализатора — чтобы на входе в реактор и на выходе из него температура была соответственно ниже и выше оптимальной. Для остаточного сырья это сложнее, так как температура процесса выше, и устанавливать режим постепенного подъема температуры в реакторе опасно и для самого процесса и для металла реактора. Пониженная начальная температура также нежелательна, потому что катализатор здесь менее активен и потребуются увеличивать объем реакционной зоны.

Изменение выходов продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля в зависимости от глубины превращения сырья показано на рис. 94. За глубину превращения (в % об.) условно принято* 100 минус выход компонентов, выкипающих выше 204 °С.

Для исследованного дистиллятного сырья характерно, что при глубине превращения свыше 22% в продуктах гидрокрекинга тя-

* Данные Адамса и др.

желый остаток отсутствует, а выход дизельной фракции максимальный. При глубине превращения, близкой к 100%, продукты состоят только из бензина и газа. При любой глубине превращения суммарный выход продуктов превышает 100% частично из-за того, что выход продуктов дан в % (об.) на сырье (а плотность их,

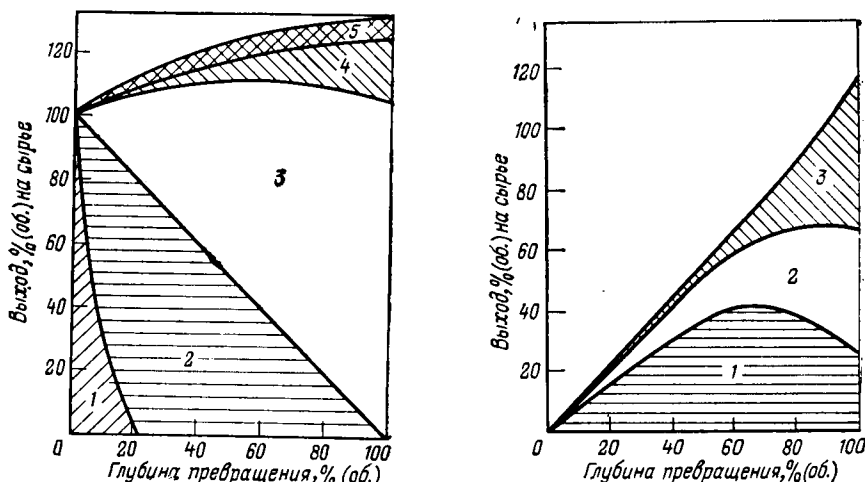


Рис. 94. Изменение выхода продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля в зависимости от глубины его превращения:

1 — тяжелый газойль; 2 — легкий газойль; 3 — бензин ($C_5 - 204^\circ C$); 4 — жидкие бутаны; 5 — сухой газ.

Рис. 95. Изменение выхода жидких продуктов гидрокрекинга гудрона (плотность 1014 кг/м^3) в зависимости от глубины его превращения:

1 — тяжелый газойль; 2 — легкий газойль; 3 — бензин.

особенно бензина и жидкого газа, намного ниже плотности сырья), а частично за счет присоединившегося водорода.

На рис. 95 представлено изменение выхода жидких продуктов гидрокрекинга при переработке остаточного сырья — гудрона*. За глубину превращения принято 100 минус количество непревращенного гудрона в % (об.). Видно, что с углублением процесса выход тяжелого газойля возрастает и достигает максимума при 65—70%-ном превращении. Выход бензина и легкого газойля возрастает непрерывно; при полном превращении гудрона сумма их равна $\approx 90\%$ (об.). Выход газа на рисунке не указан. Таким образом, глубина превращения сырья может быть выбрана в зависимости от потребности в тех или иных дистиллятах.

* Данные Червняка и др.

Решающее значение для экономических показателей гидрокрекинга имеет расход водорода. Естественно, что расход водорода определяется ассортиментом получаемых продуктов. Если обозначить через H_c концентрацию водорода в сырье, а через H_n среднюю концентрацию водорода в продуктах, то расход водорода на процесс X (в % на сырье) определится из уравнения материального баланса:

$$100H_c + X = H_n(100 + X)$$

Чем тяжелее получаемые продукты, тем меньше расход водорода. Если, например, цель процесса — получить из остаточного сырья максимальный выход тяжелого газойля (сырье каталитического крекинга), расход водорода будет, несомненно, меньше, чем при работе с максимальным выходом бензина, молекулы которого значительно богаче водородом. Располагая экспериментальными данными по материальному балансу, можно выразить развернутый баланс гидрокрекинга примерно в такой форме:

$$100H_c + X = aH_a + bH_b + dH_d$$

где a , b и d — соответственно выход газа, бензина и газойлевого дистиллята, % от смеси сырье+водород; H_a , H_b и H_d — соответствующая концентрация водорода в этих продуктах.

При этом имеем $a + b + d = 100 + X$. С точки зрения расхода водорода образование газа при гидрокрекинге нежелательно, так как наибольший процент водорода содержится именно в нем.

В табл. 38 приведен материальный баланс гидрокрекинга сернистого вакуумного газойля из восточных нефтей СССР по трем вариантам, предусматривающим максимальный выход бензина, реактивного и дизельного топлива. Расход водорода составляет при этом соответственно от 4,1 до 2,4% (масс.).

Гидрокрекинг дистиллятного сырья. При переработке дистиллятного сырья можно использовать более активные катализаторы; кроме того, сокращается расход водорода и удлиняется пробег установки. Если на переработку поступает гидрогенизат с первой ступени гидрокрекинга, освобожденный от серы, азота и металлов, на него можно воздействовать активным расщепляющим катализатором, содержащим металлы VI и VIII групп. Чаще всего перерабатывают дистиллятное сырье, содержащее дезактивирующие примеси. При одноступенчатом процессе такое сырье попадает на катализатор типа алюмо-кобальт-молибденового и подвергается более или менее глубокому превращению.

Относительно неглубокий гидрокрекинг сернистых вакуумных газойлей, когда в качестве целевого продукта получают дизельное топливо, можно осуществить при невысоком давлении на катали-

Таблица 38. Материальный баланс двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного дистиллята при различных вариантах работы установки (без рециркуляции остатка во второй ступени)

Наименование	Получение бензина	Получение реактивного топлива	Получение дизельного топлива
Взято, % (масс.)			
сырье	100,00	100,00	100,00
100%-ный водород (расход на реакцию и на растворение)	4,10	3,82	2,40
Итого:	104,10	103,82	102,40
Получено, % (масс.)			
сухой газ и потери	6,50	6,62	5,60
сероводород	2,30	2,30	2,30
фракция C_3-C_4	10,60	10,20	4,30
фракция C_5-C_6	17,60	—	2,60
бензин			
$C_5-120^\circ C$	—	23,20	—
$C_7-180^\circ C$	33,40	—	12,80
реактивное топливо ($120-240^\circ C$)	—	41,50	—
дизельное топливо			
$180-350^\circ C$	25,40	—	66,90
$240-350^\circ C$	—	10,00	—
газойль ($350-450^\circ C$)	8,30	10,00	7,90
Итого:	104,10	103,82	102,40

заторе АКМ. Например*, гидрокрекинг вакуумного газойля, содержащего $\approx 1,4\%$ серы и $0,08\%$ азота, проводили по одноступенчатой схеме при $3,5-3,7$ МПа, температуре в реакторе $420-425^\circ C$, объемной скорости подачи сырья $1,1 \text{ ч}^{-1}$ и кратности циркуляции водородсодержащего газа $550-700 \text{ м}^3$ на 1 м^3 сырья. При этом было получено до 45% (масс.) дизельного топлива. Расход водорода равен $0,81\%$ (масс.) на сырье. Полученная дизельная фракция содержала $0,07\%$ серы и имела цетановое число 48.

Исследование одноступенчатого гидрокрекинга, когда остаток $>350^\circ C$ направляли на рециркуляцию, показало, что расход водорода при этом возрос примерно в 1,5 раза. Использование рециркуляции позволило увеличить выход дизельной фракции с 45% (при одноходовом процессе) до 82% на сырье. Естественно, что вследствие рециркуляции пропускная способность установки по свежему сырью значительно сокращается.

При углублении переработки вакуумных газойлей с целью получения реактивного топлива и бензина, а также при перера-

* Данные А. В. Агафонова и сотр.

ботке тяжелых газойлей вторичного происхождения используют двухступенчатые схемы. На первой ступени происходит гидрооблагораживание сырья на азот- и серостойких катализаторах, а на второй — гидрокрекинг облагороженного сырья на активном катализаторе кислотного типа, содержащем Co, Ni, W, Mo или другие металлы VI и VIII групп на оксиде алюминия или на цеоли-

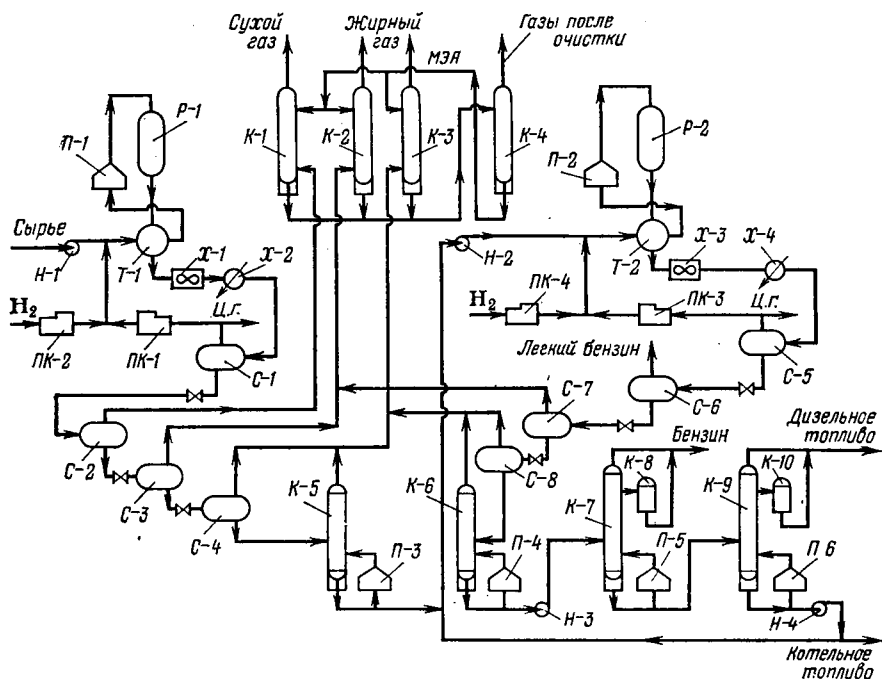


Рис. 96. Схема двухступенчатой установки гидрокрекинга дистиллятного сырья: Р-1, Р-2 — реакторы гидрокрекинга; П-1, П-2 — трубчатые печи; К-1, К-2, К-3 — колонны очистки газа от сероводорода; К-4 — колонна отпаривания сероводорода из отработанного раствора МЭА; К-5, К-6 — стабилизационные колонны; К-7, К-9 — ректификационные колонны; К-8, К-10 — отпарные секции; С-1—С-8 — сепараторы; П-3—П-6 — огневые рубойлеры; Т-1, Т-2 — теплообменники; Х-1, Х-3 — воздушные конденсаторы-холодильники; Х-2, Х-4 — водяные холодильники; ПК-1, ПК-3 — компрессоры циркуляционного газа; ПК-2, ПК-4 — компрессоры свежего водорода; Н-1 — Н-4 — насосы; Ц.г. — циркулирующий газ.

тах. Катализатор в реакторах размещен по секциям: для отвода тепла между секциями предусмотрена подача холодного водорода. Ввиду значительного тепловыделения при гидрокрекинге вторичного сырья его рекомендуется перерабатывать в смеси с прямоточным (25—30% масс.).

Таким образом, сернистые вакуумные газойли можно перерабатывать по простейшей одноступенчатой схеме: 1) однократно, получая наряду с дизельным топливом более тяжелый, но мало-сернистый дистиллят, который можно направлять на катали-

ческий крекинг; 2) с рециркуляцией, в результате чего сырье почти нацело превращается в дизельное топливо.

Для получения максимального выхода бензина в большинстве случаев используют двухступенчатый процесс с удалением на первой ступени гидрокрекинга сернистых и азотистых соединений. Давление в реакторах обеих ступеней 10—15 МПа, температура 370—420 °С, кратность циркуляции водорода $\approx 1000 \text{ м}^3$ на 1 м^3 сырья. Используют наиболее активные катализаторы.

Принципиальная схема установки представлена на рис. 96. Сырье насосом *Н-1* подают в систему через теплообменники *Т-1*, смешав его предварительно с циркулирующим водородсодержащим газом, подаваемым из сепаратора *С-1* высокого давления компрессором *ПК-1*, и со свежим водородом от компрессора *ПК-2*. Пройдя через печь *П-1*, смесь паров сырья и водородсодержащего газа поступает в реактор *Р-1*. В нем несколькими слоями размещен сероустойчивый катализатор типа АКМ или АНМ. Для съема выделяющегося тепла в пространства между слоями катализатора вводят холодный циркулирующий газ. Для лучшего смешения паров и газа перед каждым слоем катализатора поток распределяют по сечению реактора. Объем слоя рассчитан на повышение температуры на 20—25 °С; таков же и суммарный подъем температуры в реакторе, потому что температура на входе в каждый нижележащий слой одинакова.

Продукты, образовавшиеся на первой ступени, проходят систему теплообменников, воздушный холодильник-конденсатор *Х-1* и доохлаждаются в водяном холодильнике *Х-2*, после чего конденсат и водородсодержащий газ разделяются в сепараторе *С-1*. Так как давление в этом сепараторе высокое ($\approx 14 \text{ МПа}$), образовавшиеся сероводород, аммиак и углеводородные газы в основном остаются растворенными в катализате. В сепараторе *С-2*, куда поступает катализат, давление $\approx 9 \text{ МПа}$, а в сепараторах *С-3* и *С-4* соответственно 2 и 0,2 МПа. В результате разности давлений от катализата отделяются сероводород, аммиак и всё утяжеляющиеся (от C_2 к C_4) газообразные углеводороды. Газы очищают раствором моноэтаноламина* в колоннах *К-1*, *К-2* и *К-3*. Отработанный раствор этаноламина освобождают от сероводорода в колонне *К-4* и возвращают в систему очистки, а стабилизация катализата завершается в колонне *К-5*.

Технологическая схема второй ступени гидрокрекинга в общем аналогична схеме первой ступени. Стабильный катализат с низа колонны *К-5* смешивается с циркуляционным газом (от компрессора *ПК-3*) и со свежим водородом (от компрессора *ПК-4*), проходит теплообменники *Т-2*, печь *П-2* и реактор *Р-2*. Продукты реак-

* В некоторых схемах предусмотрена очистка от сероводорода и для циркулирующего газа из сепаратора *С-1*.

ции охлаждаются в теплообменниках *T-2* и холодильниках *X-3* и *X-4*. Сепараторы *C-5*, *C-6*, *C-7* и *C-8* работают соответственно под таким же давлением, как сепараторы *C-1*, *C-2*, *C-3* и *C-4*. Одинаковое давление и в стабилизационных колоннах *K-5* и *K-6* (0,15 МПа). Вторая ступень завершается блоком ректификации для перегонки катализата: с верха колонны *K-7* уходит пары бензина, а с верха колонны *K-9* — пары дизельного топлива. Колонна *K-9* работает в вакууме. Остаток с низа колонны *K-9* можно возвращать на рециркуляцию во вторую ступень, на прием насоса *H-2* или выводить в качестве компонента малосернистого котельного топлива.

Гидрокрекинг остаточного сырья. Остаточное сырье, если его подвергают глубокому гидрокрекингу с целью получения светлых нефтепродуктов, крекируют тоже по двухступенчатой схеме. Принципиальное отличие технологических схем гидрокрекинга остаточного сырья заключается в конструкции реактора. Выше (стр. 225) упоминалось, что в этом случае используются реакторы как с неподвижным, так и с псевдоожиженным слоем катализатора. В первом случае реактор первой ступени может работать только при режиме обессеривания (т. е. подготовки сырья для катализатора второй ступени); при этом наиболее тяжелую часть гидрогенизата с первой ступени возвращают на рециркуляцию.

Из-за трудностей при осуществлении эффективного контактирования остатка, содержащего асфальтены, металлы и серу, с катализатором начали разрабатывать модификации гидрокрекинга на мелкодисперсным катализаторе, взвешенном в жидком сырье и перемешиваемом с ним потоком водорода. Прототипом этого процесса явился старый процесс деструктивной гидрогенизации, где использовали дешевый суспендированный катализатор, непрерывно выводимый из системы в виде шлама, не подвергающегося регенерации. Используют реакторы с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора или со «взрыхленным» слоем (меньшая степень псевдоожижения). Катализатор не циркулирует в системе, но медленно и непрерывно обновляется за счет частичного вывода отработанного катализатора и ввода свежих его порций в реактор. Таковы, например, отечественная схема, разработанная во ВНИИ НП, и зарубежный процесс «Гидроойл».

Во всех случаях, когда гидрокрекинг остаточного (и тяжелого дистиллятного) сырья осуществляют в псевдоожиженном слое катализатора, в реакторе имеется система из трех фаз: твердой (катализатор), жидкой (неиспарившееся сырье) и газовой (водород, пары сырья и продуктов реакции). Для протекания реакции в изотермических условиях, обеспечивающих быстрый съем выделяющегося тепла гидрирования, важно, чтобы эта трехфазная система интенсивно перемешивалась. Исследование трехфазного псевдоожиженного слоя на холодных моделях и в рабочих усло-

виях показало, что однородность слоя достигается при увеличении скорости газа и повышении кинетической энергии струй, поступающих через распределительную решетку реактора; однородность слоя нарушается при увеличении скорости жидкой фазы; наличие твердой фазы затрудняет перемешивание*. Таким образом, в описанных условиях гидродинамические и диффузионные факторы

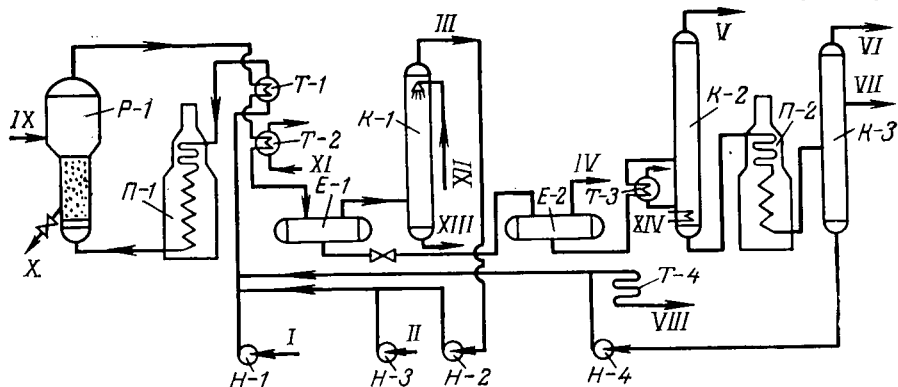


Рис. 97. Схема установки гидрокрекинга в псевдооживленном слое катализатора: P-1 — реактор; П-1, П-2 — печи; K-1 — колонна очистки газа от сероводорода; K-2 — стабилизационная колонна; K-3 — колонна перегонки катализатора; T-1 — теплообменник; T-2, T-3 — холодильники; T-4 — подогреватель; E-1, E-2 — сепараторы; H-1, H-4 — насосы; H-2, H-3 — компрессоры. I — сырье; II — водород; III — циркулирующий газ; IV — углеводородный газ (с H_2S); V — бутан (с H_2S); VI — пары бензина; VII — легкий газойль; VIII — тяжелый газойль; IX — свежий катализатор; X — катализатор на реактивирование; XI — вода; XII — свежий раствор моноэтаноламина; XIII — отработанный раствор моноэтаноламина; XIV — водяной пар.

оказывают значительное влияние на протекание реакций гидрокрекинга.

Принципиальная схема подобной установки выглядит следующим образом (рис. 97). Остаточное сырье смешивают с циркулирующим и свежим водородсодержащим газом и через систему теплообменников T-1 и печь П-1 подают под распределительную решетку реактора P-1 с псевдооживленным слоем сероустойчивого катализатора (типа алюмо-кобальт-молибденового). В этом слое, создаваемом газо-жидкостным потоком, осуществляется гидрокрекинг. Продукты реакции, выходя с верха реактора, отдают тепло в теплообменниках T-1 и холодильниках T-2 и поступают в сепаратор E-1 высокого давления, где от жидкой фазы отделяется циркулирующий водородсодержащий газ. После очистки от сероводорода и осушки этот газ возвращают компрессором H-2 на смешение с сырьем. Насыщенный легкими углеводородами катализат с низа сепаратора E-1 после сброса давления перетекает в сепаратор E-2, где отделяются газообразные углеводороды и (частич-

* Данные Ю. К. Вайля, Н. Х. Манакова и В. В. Маншилина.

но) растворенный сероводород, а затем попадает в колонну К-2 для отделения бутанов и оставшегося сероводорода. Стабильный гидрогенизат направляют на ректификацию в обычную систему из трубчатой печи П-2 и колонны К-3. Из этой колонны отбирают бензин, дизельное топливо и остаток. Остаток можно возвращать насосом Н-4 на повторный гидрокрекинг, а также использовать в качестве сырья каталитического крекинга или как котельное топливо.

Равновесную активность катализатора в псевдооживленном слое поддерживают постоянной, периодически или непрерывно выводя часть катализатора и восполняя ее свежим. Давление в реакционной зоне 15—20 МПа, температура 425—450 °С; объемная скорость подачи сырья $\approx 1 \text{ ч}^{-1}$, кратность циркуляции водорода 1000—1200 м³ на 1 м³ сырьевой смеси.

Известны установки гидрокрекинга с псевдооживленным слоем катализатора, на которых перерабатывают такое тяжелое и низкосортное сырье, как сернистые гудроны и смеси битума деасфальтизации с тяжелым каталитическим газойлем (примерно в равных объемах). В этом случае на установке циркулирует $\approx 50\%$ газойля-разбавителя, который практически не разлагается. Избыток тепла также снимают рециркулирующим газойлем. Естественно, что переработка такого тяжелого сырья по одноступенчатой схеме не может идти очень глубоко.

Так, при переработке гудрона, имеющего плотность 994 кг/м³ и содержащего 1,95% серы, было получено 10,5% (масс.) газа и бензина (в сумме) и 16,4% (масс.) дизельных фракций; остальная часть гидрогенизата представляла собой тяжелый дистиллят, выкипающий свыше 360 °С. Расход водорода составлял при этом 1,67% на сырье. Выход светлых нефтепродуктов можно увеличить, возвращая тяжелую часть гидрогенизата на повторный процесс или направляя его на вторую ступень гидрокрекинга в реактор со стационарным слоем более активного расщепляющего катализатора.

Описанные установки можно использовать и для переработки дистиллятного сырья — преимущественно тяжелых вакуумных газойлей, газойлей коксования и других дистиллятов, содержащих значительные примеси катализаторных ядов.

Одной из модификаций гидрокрекинга остаточного сырья в псевдооживленном или движущемся слое катализатора является процесс, разработанный в Институте нефтехимического синтеза АН СССР (процесс ИНХС). В отличие от описанного, давление в реакторе всего 3 МПа. При переработке тяжелого сырья (мазут, крекинг-остаток) при таком умеренном давлении не удастся полностью подавить реакции уплотнения, и выход кокса на катализаторе достигает 5—7% на сырье. Для восстановления первоначальной активности катализатор регенерируют (также в псевдоожив-

женном слое). Принципиальная схема реакторного блока напоминает соответствующую схему каталитического крекинга.

Несмотря на то что гидрокрекинг остаточного сырья внедрен в промышленность, доля этих процессов относительно невелика, и переработка остатков до сих пор представляет наибольшие трудности. Необратимое дезактивирование катализатора металлами и быстрое (хотя и обратимое) дезактивирование его асфальтенами особенно осложняют процесс в том случае, когда в сырье содержится повышенное количество тяжелых металлов (свыше 150—200 мг/кг). Дезактивирование катализатора асфальтенами усугубляется тем, что они в присутствии парафинов способны оседать на катализаторе*.

Поэтому экономически выгодно предварительно облагораживать сырье, поступающее на гидрокрекинг: деасфальтизацией, термомонокатным крекингом, деструктивно-вакуумной перегонкой. Это подтверждается и мировой практикой нефтепереработки. Преобладающим сырьем установок гидрокрекинга до конца 70-х годов являлись сернистые вакуумные газойли, тяжелые газойли вторичного происхождения и деасфальтизаты, и, хотя конструктивное оформление процесса до известной степени разрешено разработкой реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора, гидрокрекинг остатков, очевидно, будет перспективен только для сырья с лимитированным содержанием асфальтенов и тяжелых металлов и с ограниченной глубиной превращения, т. е. как гидрообессеривание с целью получения малосернистого котельного топлива.

Реакторы гидрокрекинга. Реакционные аппараты для гидрокрекинга конструируют с учетом высокого давления, а также коррозии. Особенно значительная коррозия наблюдается при гидрокрекинге высокосернистого остаточного сырья: гидрокрекинг сопровождается не только водородной, но и сульфидной коррозией, а если в реактор попадает воздух и влага, там образуются сильно-корродирующие полиотионовые кислоты.

Реакторы представляют собой массивные цилиндрические аппараты с полусферическими (вследствие сложности штамповки толстостенного металла) днищами. Диаметр их от 1,2 до 4 м, толщина стенки 50—255 мм, высота 16—20 м. Применяют аппараты с массивной стенкой, а также многослойные. Высоколегированные стали, стойкие к водородной и сульфидной коррозии, очень дороги, поэтому для изготовления реактора в качестве основного материала применяют низколегированную сталь с небольшим содержанием хрома и молибдена (типа 12ХМ, содержащую $\approx 1\%$ Cr и $0,5\%$ Mo). Эту сталь используют в двухслойном листовом метал-

* О возможности осаждения асфальтенов при нагревании остатков в трубчатой печи сказано на стр. 70.

ле с плакирующим слоем из нержавеющей стали (типа ЭИ-496 или аустенитной 18-8).

В многослойных реакторах внутренний слой толщиной 13—19 мм сделан из высококачественной нержавеющей стали. На

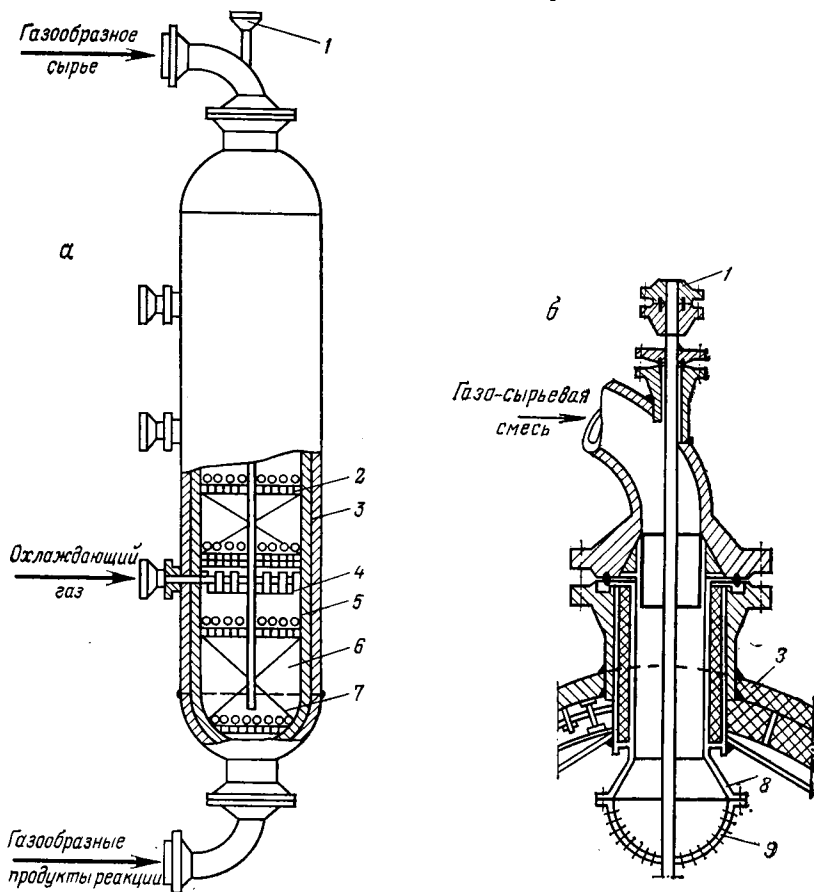


Рис. 98. Реактор со стационарным слоем катализатора (а) и распределительное устройство (б) для ввода сырья:

1 — штуцер для термомпары; 2 — решетка; 3 — корпус; 4 — распределительная тарелка; 5 — футеровка; 6 — катализатор; 7 — фарфоровые шары.

внутренний корпус навивают еще несколько (например, 10) слоев толщиной 6—13 мм из высокопрочных сталей — углеродистых или низколегированных. Применение многослойных реакторов позволяет сократить расход высоколегированных сталей и упрощает технологию изготовления этих аппаратов. Внутреннее устройство

реакторов зависит от типа процесса. При стационарном состоянии катализатора его размещают на решетках несколькими слоями; такой реактор сходен по конструкции с многосекционными реакторами гидроочистки. Эскиз реактора со стационарным слоем катализатора дан на рис. 98.

По данным отечественного и зарубежного проектирования подобных аппаратов, нагрузка поперечного сечения реакторов с неподвижным слоем катализатора по сырью составляет 4—5 кг/(с·м²)*.

Другие варианты гидрокрекинга. В странах, лишенных собственных ресурсов газа, иногда ведут гидрокрекинг с целью получения пропана и бутанов. Например, на одном из японских заводов имеется установка, на которой из бензиновой фракции н. к. — 182 °С получают ≈ 30% (масс.) пропана и 44% (масс.) бутанов; остальные 24% (масс.) — фракции C₅—C₆ и сухой газ (C₁—C₂).

В Советском Союзе разработан комбинированный процесс гидрокрекинга — риформинга. Назначение процесса — получить высокооктановый товарный бензин на основе бензина риформинга, не прибегая к разбавлению его изопарафинами (изопентаном, изогексанами и другими высокооктановыми компонентами) «со стороны». Фракцию бензина с н. к. 100—140 °С и к. к. ≈ 180 °С подвергают гидрокрекингу. Гидрокрекинг проводят на цеолитсодержащем катализаторе при ≈ 10 МПа, относительно низкой температуре (300—350 °С), объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции водородосодержащего газа 1500 м³ на 1 м³ сырья. При этом выход изокомпонента (изопентан и изогексаны) достаточно высок (≈ 20% на сырье); это обеспечивается умеренной температурой. Легкий бензин, выкипающий до 85 °С, имеет октановое число 85—96, так как соотношения изо- и *n*-пентана и изо- и *n*-гексана намного превышают равновесные. Остаток бензина (> 85 °С) подвергают обычному риформингу. Так получают бензин марки АИ-93. При этом баланс следующий (в % масс.):

Бензин АИ-93	72,9	<i>n</i> -Бутан	4,7
в том числе		Пропан	6,8
изокомпонент	20,5	Углеводороды C ₁ —C ₂	4,8
бензин риформин-		Сероводород	0,1
га	52,3	Потери	1,1
Изобутан	9,8		

Качество продуктов гидрокрекинга

Одним из наиболее распространенных направлений гидрокрекинга дистиллятного сырья является получение максимального выхода бензина.

* Данные В. Я. Френкеля, В. В. Федорова и И. Ц. Штейнгольца.

Было установлено, что октановое число легкого бензина (н. к. — 82 °С) зависит только от глубины превращения сырья при гидрокрекинге (выраженной через выход этой фракции) и практически не зависит от качества сырья (рис. 99, кривая 1). Октановое число более тяжелой части бензина (82—204 °С) также связано с глубиной превращения, но определяется еще и характеризующим фактором сырья: чем ниже ха-

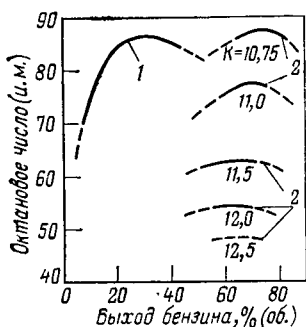


Рис. 99. Изменение октанового числа бензинов гидрокрекинга в зависимости от глубины превращения сырья:

1 — легкий бензин (н. к. 82 °С); 2 — тяжелый бензин (82—204 °С).

Данные В. Л. Нельсона.

ризующим фактором сырья: чем ниже характеризующий фактор K (т. е. чем оно более ароматизировано), тем выше октановое число бензина. Наиболее типичное сырье гидрокрекинга — парафинистые тяжелые дистилляты — имеет $K = (11,8 \div 12,0)$. Из рис. 99 видно, что в большинстве случаев бензин гидрокрекинга после отгонки легких головных фракций имеет невысокое октановое число (≈ 60) и нуждается в облагораживании — каталитическом риформинге. При этом октановые числа, определенные исследовательским и моторным методом, для легкой бензиновой «головки» составляют ≈ 85 и практически совпадают; последнее объясняется содержанием в ней до 85% изопарафинов. В состав тяжелой части бензина входит 30—40% парафинов, 40—47% нафтенов и 15—25% ароматических углеводородов.

Посредством гидрокрекинга можно получить высококачественное реактивное топливо — стабильное, с умеренным содержанием ароматических углеводородов и высокой теплотой сгорания. Так, при переработке вакуумного газойля по двухступенчатой схеме была получена фракция 107—260 °С реактивного топлива, со следующими показателями*:

Плотность, кг/м ³	769
Углеводородный состав, % (масс.)	
парафины	35
нафтены	61
ароматические	4
Содержание серы, %	$1 \cdot 10^{-4}$

Реактивное топливо рекомендуется получать только из прямогонного сырья типа вакуумных газойлей; предпочтительно использовать парафинистое сырье. При одновременном получении бензина и реактивного топлива по стандартной двухступенчатой схеме можно получить 45—55% (масс.) реактивного топлива.

* Переработка нефти за рубежом. Процессы гидрокрекинга. Ч. 1, вып. 2. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1967.

Дизельные фракции, получаемые гидрокрекингом, отличаются высоким цетановым числом (50—55) и низким содержанием серы (сотые доли процента), но по температуре застывания отвечают обычно летним сортам (т. заст. от -10 до -20°C).

ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

На нефтеперерабатывающих заводах, где имеются установки каталитического риформинга и гидроочистки светлых нефтепродуктов, потребность в водороде обычно удовлетворяется его количеством, получаемым на установках риформинга. Если на старых установках риформинга, работавших на платиновом катализаторе АП-56 при мягком режиме, выход водорода не превышал 1%, то на современных установках с платино-рениевым и полиметаллическими катализаторами выход водорода может достигать 2% на сырье и более.

Ниже приводится баланс водорода при неглубокой переработке сернистых и высокосернистых нефтей на заводе мощностью 12 млн. т нефти в год (в тыс. т 100%-ного водорода в год)*:

Наименование	Самотлорская нефть	Ромашкинская нефть	Арланская нефть
Получено водорода при риформинге бензина (на жестком режиме при выходе 1,8% (масс.) на сырье)	35,4	29,4	21,8
Израсходовано водорода на гидроочистку светлых прямогонных дистиллятов	15,8	16,0	19,8

Таким образом, даже при переработке такой высокосернистой нефти, как арланская (3% S), баланс водорода благоприятен. Но если в схему завода ввести каталитический крекинг, то с учетом гидроочистки получаемых при этом дистиллятов потребность в водороде возрастает, особенно с учетом того, что светлые продукты каталитического крекинга содержат непредельные углеводороды и требуют поэтому повышенного расхода водорода по сравнению с соответствующими прямогонными фракциями.

Применительно к сернистым нефтям (особенно самотлорской) баланс водорода настолько благоприятен, что позволяет рассчитывать на возможность гидроочистки вакуумного газойля и тем свести к минимуму расход водорода на гидроочистку продуктов каталитического крекинга. Однако если в схему нефтеперерабатывающего завода включен гидрокрекинг, водорода, получаемого на установках риформинга, недостаточно. Так, при переработке ромашкинской нефти по схеме, включающей глубокий гидрокре-

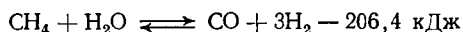
* Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. М., Химия, 1976. 208 с.

кинг мазута с получением бензина, реактивного и дизельного топлива, заводу мощностью 12 млн. т нефти в год потребуется 216,7 тыс. т водорода в год (считая на 100%-ный) против получаемых на заводе данного профиля 38,4 тыс. т водорода риформинга, т. е. потребность в водороде будет удовлетворена только на 17,7%. Естественно, что для осуществления такой поточной схемы необходимо специальное производство дополнительного водорода.

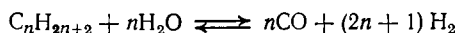
Основной метод производства водорода — паровая каталитическая конверсия газового или нефтяного сырья. Конверсии можно подвергать как газообразные углеводороды, так и жидкие нефтепродукты.

Естественно, что выход водорода будет тем больше, чем выше концентрация его в молекулах сырья. С этой точки зрения, наиболее благоприятное сырье — метан, в молекуле которого 25% (масс.) водорода. Источником метана являются природные газы с концентрацией 94—99% (об.) CH_4 . Используют также сухие газы нефтепереработки. На заводе топливного профиля с глубокой переработкой нефти получают сухие газы (смесь отдувочных газов гидроочистки, гидрокрекинга и риформинга), которые содержат водород, метан и этан. Установлено, что из подобного газа извлекать водород при его концентрации менее 30—35% неэкономично, однако в качестве сырья каталитической конверсии сухой газ вполне пригоден.

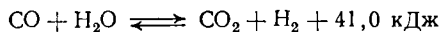
Взаимодействие метана (или его гомологов) с водяным паром протекает по уравнению



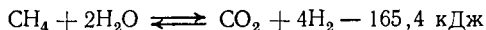
или в общем виде:



Образующийся оксид углерода окисляется водяным паром:



Итоговая реакция дает:



Процесс протекает с затратой тепла, и термодинамически ему способствуют высокие температуры: без катализаторов необходима температура 1300—1400 °С. При этом идут побочные реакции пиролизических превращений предельных углеводородов в непредельные и выделение свободного углерода.

Для снижения температуры и обеспечения высокой селективности процесса используют никелевые катализаторы с промотирующими добавками. Никель находится на носителе (оксиды алюминия, магния или кремния). Для противодействия осаждению углерода применяют окислительные добавки. Применяют отечественные катализаторы ГИАП-3, ГИАП-5, ГИАП-16 и др. Например,

катализатор ГИАП-16 содержит* 25% (масс.) NiO , 46% (масс.) Al_2O_3 , 14% (масс.) CaO и 15% (масс.) MgO . Катализатор изготовляют в виде колец размером $15 \times 17 \times 11$ мм; кажущаяся плотность 1100 кг/м^3 ; удельная поверхность $44 \text{ м}^2/\text{г}$; пористость 33%. Катализаторы весьма чувствительны к сероводороду, органическим сернистым соединениям и галогенам. Подаваемые не в смеси, а раздельно сырье и водяной пар также действуют на него дезактивирующе. Применение катализатора позволяет снизить температуру до $700\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Процесс проводят как при повышенном давлении, так и при давлении, близком к атмосферному. Давление оказывает отрицательное влияние, поскольку сдвигает равновесие целевой реакции влево; надо также учитывать, что реакция протекает с увеличением объема. Использование повышенного давления заставляет несколько увеличивать температуру и тем самым снижать селективность процесса. Однако если исходный газ поступает на установку под давлением, то неэкономично дросселировать его, а затем снова компримировать образовавшийся газ. Наиболее широко применяют давление $2\text{--}4 \text{ МПа}$. Очень важно также обеспечить приемлемое гидравлическое сопротивление слоя катализатора.

Реактор представляет собой трубчатую печь с вертикальными трубами. На установках, работающих при $1,5\text{--}2,5 \text{ МПа}$, внутренний диаметр труб равен $90\text{--}130$ мм при толщине стенки $16\text{--}20$ мм; высота труб $10\text{--}14$ м. Печи в основном прямоугольного сечения; трубы в них размещены в один, два и более рядов. При мощности установки $30\text{--}40$ тыс. т водорода в год требуется $170\text{--}250$ реакционных труб, расположенных в $1\text{--}4$ блока. Печи отапливают газом. Реакционные трубы воспринимают радиантное тепло, а тепло конвекции используется для подогрева сырья и производства пара.

Горелки расположены в своде печи, и дымовые газы движутся прямоотокм с паро-сырьевой смесью. Рабочая часть труб заполнена катализатором, насыпанным на решетку. Для изготовления труб обычно используют хромо-никелевую жаропрочную сталь $45\text{X}25\text{H}20\text{C}$.

Технологическая схема установки для производства водорода паровой каталитической конверсией представлена на рис. 100. Газ под давлением $2,6 \text{ МПа}$ подогревают до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в подогревателе 7 и подают в реакторы 3 и 2, где он очищается от сернистых соединений. В смесителе 11 смешивают газ с перегретым до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ водяным паром и подают паро-газовую смесь на конверсию в печь 12. Температура конверсии $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Тепло дымовых газов используют в аппаратах 8, 9 и 7.

* Вакк Э. Г., Семенов В. П. Каталитическая конверсия углеводородов в трубчатых печах. М., Химия, 1973. 192 с.

Газ конверсии из общего коллектора проходит котел-утилизатор 13, где охлаждается до 400—450 °С (эту температуру поддерживают, впрыскивая воду после котла-утилизатора). Для превращения СО в СО₂ газ подают на первую ступень среднетемпературной конверсии в реактор 14 с железо-хромовым катализатором; после этого температуру паро-газовой смеси снова снижают до 230—250 °С в котле-утилизаторе 13 и в водоподогревателе 15; смесь направляют на вторую ступень конверсии в реактор 16 с цинк-медным катализатором.

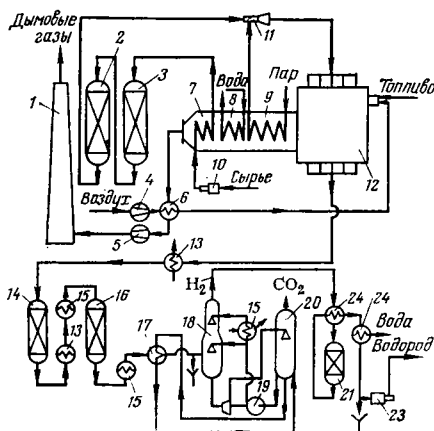


Рис. 100. Схема производства водорода паровой каталитической конверсией углеводородов при 2,0—2,5 МПа:

1 — дымовая труба; 2 — реактор поглощения сероводорода; 3 — реактор гидрирования; 4 — воздушная подушка; 5 — дымосос; 6 — воздухоподогреватель; 7 — подогреватель сырья; 8, 13 — котлы-утилизаторы; 9 — пароперегреватель; 10 — компрессор; 11 — насос; 12 — печь конверсии; 14 — реактор среднетемпературной конверсии СО; 15 — подогреватель; 16 — реактор низкотемпературной конверсии СО; 17 — теплообменник для нагревания раствора К₂СО₃; 18 — абсорбер для очистки от СО₂; 19 — насос; 20 — регенератор К₂СО₃; 21 — реактор метанирования; 22 — холодильник; 23 — водородный компрессор.

Затем паро-газовая смесь, содержащая водород, диоксид углерода и водяные пары, поступает (с температурой ≈ 105 °С) на очистку от СО₂ в абсорбер 18. В результате очистки раствором К₂СО₃ удаляют СО₂ и большую часть водяных паров. Раствор К₂СО₃ идет на регенерацию, а водород подогревают до 300 °С в теплообменнике 25 и подают в реактор 22 на метанирование, т. е. переводят оставшийся СО в метан путем гидрирования. Затем водород охлаждают в теплообменнике 25 и холодильнике 23. Компрессор 24 сжимает водород с конечного давления (1,6—1,8 МПа) до требуемого на выводе с установки к месту потребления.

Ниже приводятся результаты конверсии сухого предельного газа нефтепереработки:

Ниже приводятся результаты конверсии сухого предельного газа нефтепереработки:

Показатели	Сухой газ нефтепереработки*	Газ, получаемый после конверсии
Состав, % (об.)		
СН ₄	27,7	4,6
Н ₂	47,5	95,0
С ₂ и выше	24,8	—
СО ₂	—	0,3
СО	—	0,1
Расход водяного пара, м ³ /м ³	3,85	—
Расход исходного газа, м ³ на 1 м ³ Н ₂	0,33**	—

* После предварительной очистки.

** Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. М., Химия, 1976. 208 с.

Такая степень чистоты удовлетворяет требованиям к водороду для гидрогенизационных процессов: для гидроочистки дизельного топлива требуется 75—90%-ный водород, для гидрокрекинга вакуумного газойля — не ниже 95%.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. 3-е изд. М., Химия, 1979. 344 с.

Пигузова Л. И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М., Химия, 1974. 174 с.

Магарил Р. Э. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М., Химия, 1976. 312 с.

Масагутов Р. М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. М., Химия, 1975. 272 с.

Хаджиев С. Н., Суманов В. Т., Зиновьев В. Р. Опыт работы и пути интенсификации установок каталитического крекинга. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 80 с.

Сулимов А. Д. Каталитический риформинг бензинов. М., Химия, 1973. 152 с.

Сулимов А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М., Химия, 1975. 304 с.

Калечиц И. В. Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М., Химия, 1973. 336 с.

Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М., Химия, 1971. 350 с.

Курганов В. М. и др. Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовом катализаторе. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975. 104 с.

Аспель Н. Б., Демкина Г. Г. Гидроочистка моторных топлив. Л., Химия, 1977. 160 с.

Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. М., Химия, 1976. 208 с.

РАЗДЕЛ ЧЕТВЕРТЫЙ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАВОДСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ. ЗАВОДЫ ТОПЛИВНОГО И КОМПЛЕКСНОГО ПРОФИЛЯ

ГЛАВА VIII

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ЗАВОДСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОВ

Все процессы деструктивной переработки нефтяного сырья сопровождаются образованием углеводородных газов. Выход этих газов составляет в среднем 5—20% на сырье. При глубокой переработке современный нефтеперерабатывающий завод мощностью 12 млн. т нефти в год дает примерно 1 млн. т (т. е. свыше 8% масс.), газообразных углеводородов. Особое место среди деструктивных процессов занимает в этом отношении пиролиз, где газ, богатый легкими олефинами, является целевым продуктом. В этом случае после извлечения этилена, пропилена и бутилен-бутадиеновой фракции также остается насыщенная часть газа, которая при пиролизе газов в основном идет на рециркуляцию, а при пиролизе бензина и другого жидкого сырья уходит с газофракционирующей установкой.

Выходы газа при основных каталитических процессах переработки нефтяного сырья весьма значительны: каталитический риформинг дает 10—20% (масс.) газа на сырье (в том числе от 1 до 2% водорода); при каталитическом крекинге выход газа составляет 12—15% (масс.). В табл. 39 дан примерный состав газов, образующихся при основных процессах нефтепереработки.

Для процессов, протекающих под давлением водорода (риформинг, изомеризация, гидрокрекинг, гидроочистка), состав газов относительно несложен и подобно природным и попутным газам характеризуется отсутствием непредельных углеводородов. В то же время все термические и часть каталитических процессов дают газы более сложного состава, с большим или меньшим содержанием непредельных углеводородов. Концентрация непредельных углеводородов в некоторой степени зависит от состава сырья, но главным образом определяется жесткостью режима, а для каталитического крекинга — и применяемым катализатором. Например, непрерывное коксование гудрона при обычном режиме (530—

540 °С) дает газ с $\approx 30\%$ (масс.) непредельных углеводородов, а повышение температуры до 600 °С увеличивает сумму непредельных почти до 50%. Переход установок каталитического крекинга на цеолитсодержащие катализаторы вызвал снижение общего выхода газа.

Помимо содержания непредельных углеводородов заводские газы характеризуются еще концентрацией «жирной» части — фракции C_3-C_4 . Наиболее ценные углеводороды этой фракции — изобутан и бутилены, являющиеся сырьем каталитического алкилирования (получение высокооктанового компонента автомобильных и авиационных бензинов). Наименьший интерес представляет «сухая» часть газа — водород, метан и фракция C_2 (этан+этилен). Входящие в состав сухого газа водород и этилен представляют ценность, но водород извлекают только из газа риформинга, так как он образуется там в значительных количествах и отделяется в газосепараторе высокого давления на самой установке риформинга (остальной газ содержит только следы водорода). Газы остальных процессов при их смешении до очистки и газофракционирования содержат водород уже в относительно небольшой кон-

Таблица 39. Состав углеводородных газов при основных процессах нефтепереработки

Компоненты	Состав газа, % (масс.)							
	термический крекинг под давлением ^а	замедленное коксование		непрерывное коксование в псевдоожиженном слое кокса	каталитический крекинг вакуумного газойля ^г		каталитический риформинг бензинад	гидрокрекинг тяжелого дистиллятного сырья ^е
		гудрона ^б	крекинг-в остатка		на аморфном катализаторе РСГ-2	на цеолит-содержащем катализаторе РСГ-2Ц		
Водород	0,2	0,4	0,6	0,6	3,2	0,1	6,0	—
Метан	16,0	35,9	42,5	23,2	8,3	3,4	13,0	6,9
Этилен	2,5	1,7	1,5	18,3	7,1	4,5	—	—
Этан	17,0	18,2	20,1	15,3	2,9	2,8	21,0	14,0
Пропилен	9,0	5,9	0,9	17,4	26,6	23,8	—	—
Пропан	21,5	17,0	17,9	9,2	5,9	10,7	32,0	44,7
n-Бутилен	9,8	3,7	1,3	7,7	16,6	15,9	—	—
n-Бутан	14,5	9,3	11,0	2,5	3,1	5,8	16,0	10,4
Изобутан	5,0	5,6	3,4	0,6	15,8	25,2	12,0	24,0
Изобутилен	4,5	2,3	0,8	5,2	10,5	7,8	—	—
Сумма непредельных	25,8	13,6	4,5	48,6	60,8	52,0	—	—

^а Данные А. Н. Тарасова. ^б Данные А. Ф. Красюкова. ^в Данные З. И. Сюняева. ^г Данные В. Н. Еркина. ^д Обобщенные данные. ^е Данные С. П. Рогова.

центрации. При глубокой переработке нефти выход сухих газов достигает 3—4,5% (масс.), а состав их примерно следующий (% масс. на газ):

Водород	3,0—3,5	Этан	≈ 30
Метан	26—27	Пропан+пропилен	8,0—8,5
Этилен	27—28	Фракция C ₄	≈ 5

Разумеется, состав сухого газа на разных заводах колеблется в зависимости от профиля завода и соотношения между мощностями отдельных процессов. Сложность технологии выделения этилена и водорода заставляет пока отказаться от этого, и сухой газ используют обычно на заводе в качестве технологического топлива. Однако не исключено, что будет предусмотрено предварительное выделение наиболее ценных компонентов из сухого газа.

По относительной концентрации сухой и жирной части газа можно считать «сухими» газ термического крекинга под давлением и газ коксования, где содержание фракций до C₂ включительно составляет 35—60% (масс.). Напротив, газы каталитического крекинга содержат 60—75% углеводородов C₃—C₄ (см. табл. 39) — это «жирные» газы.

Ресурсы нефтезаводских газов, естественно, связаны с глубиной переработки нефти на заводе; при глубокой переработке рациональное использование газа имеет особенно большое экономическое значение. Направление переработки газовых фракций определяется профилем завода, особенно с учетом того, что завод обычно представляет собой нефтехимический комплекс, в котором процессы нефтепереработки сочетаются с подготовкой мономеров для нефтехимического синтеза или сопровождаются самими нефтехимическими процессами (получение полипропилена, присадок и т. д.).

Некоторые газовые компоненты используют непосредственно на заводе: «сухой» газ обычно является технологическим топливом, водородсодержащий газ риформинга необходим для гидрогенизационных процессов (гидроочистка, гидрокрекинг). Если в схему завода включены установки гидрокрекинга, потребность в водороде не может быть удовлетворена одним риформингом, поэтому часть сухого газа (обычно метан и этан) подвергают конверсии с целью получения водорода.

Существенным для использования нефтезаводских газов является полнота отбора наиболее ценных компонентов от их потенциального содержания, т. е. эффективная работа установок газоразделения. На большинстве современных НПЗ имеется два блока газоразделения: для предельных и для непредельных газов. Совместное разделение этих газов нерационально, так как непредельные компоненты более ценны, и их легче отобрать с наибольшей полнотой из более концентрированных смесей. Схемы газо-

Таблица 40. Некоторые физические константы газообразных углеводородов

Углеводород	Т. кип. при 760 мм рт. ст., °C	Плотность газа, кг/м ³	Плотность сжиженного газа,* кг/м ³	Критическая температура, °C	Критиче- ское давление, МПа
Метан	—161,6	0,7166	380	—82,1	4,58
Этилен	—103,7	1,2594	569,9 (—103,4 °C)	9,5	5,07
Этан	—88,6	1,3561	374	32,3	4,82
Пропилен	—47,7	1,8753	609,5 (—47 °C)	91,4	4,54
Пропан	—42,1	2,0193	500,7	96,8	4,20
Изобутилен	—7,0	2,5001	626,8 (—6,8 °C)	144,7	3,95
α -Бутилен	—6,3	2,5001	625 (—6,1 °C)	147,2	4,00
транс- β -Бутилен	0,9	—	604,2	—	—
цис- β -Бутилен	3,7	—	621,3	—	—
Изобутан	—11,7	2,6720	557,2	134,4	3,64
<i>n</i> -Бутан	—0,50	2,6720	578,7	152,0	3,75
Ацетилен	—83,6	1,1774	615,4 (—80,3 °C)	35,3	6,11
Бутадиен	—4,6	2,4353	620,6	163,2	—

* В скобках указана температура, при которой определена плотность сжиженного газа.

разделения предельных и непредельных газов могут быть аналогичными или несколько различаться (в зависимости от профиля завода, т. е. от удельного объема тех и других газов).

В табл. 40 представлены некоторые физические константы газообразных углеводородов. Наименее летучими являються изомеры β -бутилена и *n*-бутан. Критические температуры компонентов фракции C_4 лежат в пределах 134—163 °C, что свидетельствует о возможности ожижения этих углеводородов при относительно низких давлениях и температурах выше 30—40 °C, доступных для водяного охлаждения. Например, *n*-бутан при 40 °C имеет давление паров $\approx 0,4$ МПа, и при этой температуре может быть легко превращен в жидкость (даже при наличии водяного охлаждения вверх бутановой колонны). Наоборот, этилен имеет критическую температуру всего +9,5 °C, т. е. для его конденсации даже при значительно более высоком давлении водяное охлаждение непригодно, и требуется применять специальные хладоагенты.

ПОДГОТОВКА ГАЗОВ К ПЕРЕРАБОТКЕ

Общие принципы и технологические схемы осушки углеводородных газов и очистки их от сероводорода изложены в части I курса «Технология переработки нефти и газа» применительно к природным и попутным газам. Ниже упомянуты только те методы подготовки, которые свойственны заводским углеводородным газам.

Осушка заводских газов требуется не всегда. Как правило, ее применяют в тех случаях, когда газ подвергают последующей низкотемпературной ректификации (например, при выделении чистого этилена) или направляют непосредственно для каталитической переработки на установку с катализатором, чувствительным к влаге. При низких температурах ректификации (до -100°C) водный конденсат будет выпадать даже при небольшой влажности газа. Например, для углеводородного газа, находящегося при 0,7 МПа, при содержании воды 2 г/м^3 точка росы была $\approx 14^{\circ}\text{C}$, а при содержании воды $0,17\text{ г/м}^3$ всего -20°C , т. е. при температурах ниже -20°C газ должен был содержать менее $0,17\text{ г}$ влаги на 1 м^3 . Повышение давления также вызывает необходимость более глубокой осушки, так как давление увеличивает точку росы. Например, для того же газа при увеличении абсолютного давления с 0,7 до 3,5 МПа точка росы повысилась с 14 до 39°C , а при 14°C и 3,5 МПа максимально допустимое влагосодержание составило всего $0,5\text{ г/м}^3$.

Степень осушки газа определяется не только возможностью конденсации воды, но и образованием гидратов. Гидраты представляют собой комплексные соединения молекул газа с водой. Известны гидраты метана ($\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), этана ($\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и др. По внешнему виду гидраты — объемистые кристаллические образования, в зависимости от состава белые или прозрачные, как лед. Гидраты нестабильны и при изменении температуры или давления легко разлагаются на газ и воду.

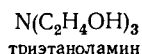
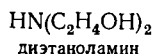
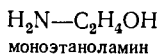
Характерно, что гидраты способны образовываться только при повышенных давлениях и при температурах выше нуля, причем более тяжелые углеводороды образуют гидраты легче, чем низкомолекулярные. Так, метан способен образовывать гидрат при $12,5^{\circ}\text{C}$ и 10 МПа; этан при этой же температуре образует гидрат под давлением всего 2,5 МПа. Гидраты могут существовать только при наличии избыточной влаги в газе, т. е. когда парциальное давление паров воды в газовой фазе больше давления паров гидрата. Таким образом, содержание влаги в газе должно соответствовать такой точке росы, при которой давление насыщенного водяного пара будет меньше давления паров гидрата при температуре среды.

Жидкие поглотители влаги не могут снизить точку росы ниже минус 15°C , а для надежной работы установки, фракционирующей газы пиролиза, точка росы не должна превышать минус 60 —минус 70°C . Поэтому для осушки газов пиролиза используют твердые поглотители — в основном цеолиты или цеолиты с алюмогелем. Осушка адсорбентами газов, содержащих непредельные углеводороды, осложняется возможностью частичной полимеризации этих компонентов. Применительно к газу пиролиза исключительно большое значение имеет предварительное отделение угле-

водородов C_5 и C_4 , состоящих частично из диенов, которые наиболее легко полимеризуются. Содержание в газе 3—5% (масс.) углеводородов C_5 приводит к быстрой потере активности адсорбента.

Необходимым узлом установок каталитического риформинга является блок осушки циркулирующего водородсодержащего газа. В гл. VI отмечалось, что во избежание дезактивирования катализатора (за счет вымывания галогена) содержание влаги в циркулирующем газе поддерживают в пределах $(1 \div 1,5) 10^{-3}\%$ (об.). Предварительную осушку сырья риформинга осуществляют в стабилизационной колонне блока гидроочистки. Осушка циркулирующего газа происходит в одном из двух или более поочередно работающих адсорберов, заполненных кислотоустойчивыми (против HCl) цеолитами. Время непрерывной работы адсорбера составляет 24—36 ч, после чего подачу газа переключают на другой адсорбер, а слой отработанного цеолита обрабатывают горячим инертным газом (до $350^\circ C$). По данным А. Д. Сулимова, адсорберы для осушки газа могут быть включены только на период вывода установки риформинга на режим, а также при регенерации катализатора.

Как правило, прежде чем направить заводские газы на разделение, их подвергают очистке. Целью очистки чаще всего является удаление сернистых соединений, представленных в нефтяных газах в основном сероводородом. Присутствие сероводорода в газе недопустимо вследствие: 1) корродирующих и токсичных свойств сероводорода и 2) отравляющего действия на многие катализаторы. Поскольку при переработке сернистого сырья концентрация сероводорода в газе может быть весьма значительна, необходимо не только удалять его из газа, но и использовать для получения серы или серной кислоты. Если тяжелые газовые компоненты получают с технологической установки в жидком виде (под давлением), их иногда подвергают только промывке щелочью для удаления сернистых и кислотных соединений. Для очистки углеводородов, находящихся в газовой фазе, используют водные растворы этаноламинов, фенолятов и других реагентов. Наиболее распространена очистка этаноламинами:



Очистка газа этаноламинами является типичным примером кругового сорбционного процесса (рис. 101). В процессах такого типа сероводород поглощается из газа раствором реагента в одном аппарате и выделяется из раствора в результате его отпаривания в другом аппарате. Регенерированный таким образом реагент возвращают на поглощение сероводорода. Очистка газа происходит путем хемосорбции сероводорода 15—30%-ным водным раствором

этанолamina. Иногда используют смесь этанолamina с этиленгликолем или осуществляют последовательную обработку газа этими растворителями. Например, на установках каталитического риформинга более старого типа (35-5), где гидроочистка сырья отсутствовала, была предусмотрена очистка циркулирующего газа моноэтанолaminом с последующей промывкой водой и осушкой диэтиленгликолем.

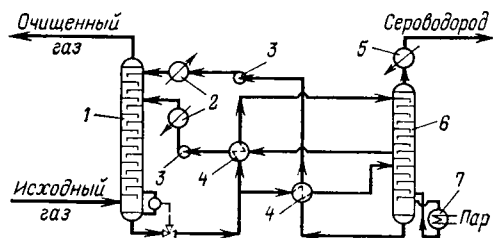


Рис. 101. Технологическая схема очистки газа с двухступенчатой подачей моноэтанолamina:

1 — абсорбер; 2 — холодильники абсорбента; 3 — насосы; 4 — теплообменники; 5 — холодильник сероводорода; 6 — десорбер; 7 — кипятильник.

абсорбер тарельчатого или насадочного типа и отпарная колонна (десорбер). Абсорбер изготавливают из углеродистой стали; в нем имеется 10—20 тарелок или насадка из колец Рашига. Отгонные колонны для отпаривания сероводорода также изготавливают тарельчатыми или насадочными.

Тепло, необходимое для отпаривания, вводят через выносной кипятильник, обогреваемый обычно водяным паром. Важным параметром является температура низа десорбера. Так, для моноэтанолamina рекомендуется температура отпаривания не более 125 °С, поскольку при повышении температуры скорость разложения этого реагента быстро возрастает. Вследствие относительно высокой температуры в низу отпарной колонны и в кипятильнике наблюдается сероводородная коррозия, поэтому трубки кипятильника изготавливают из нержавеющей стали (Ст. 18-8); нижняя часть колонны также имеет соответствующую облицовку.

РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗА НА КОМПОНЕНТЫ

Состав заводских газов, представленный в табл. 39 (стр. 275), является типичным для всего газа (балансового количества), получаемого при данном процессе, т. е. имеется в виду, что бензиновая фракция при этом не содержит газообразных компонентов — бензин стабилен. Практически отделение газа от бензина можно осуществлять в одну или несколько ступеней.

Технологическая схема очистки заводских газов в принципе не отличается от таковой для природного газа.

Из других аминов применяют метилдиэтанолamin и N-метилпирролидон (циклический амин); последний рекомендуется для газов, содержащих помимо сероводорода значительное количество диоксида углерода.

Основными аппаратами для очистки газов жидкими реагентами являются абсор-

Так, например, при каталитическом риформинге* и при гидрогенизационных процессах в газосепараторе высокого давления отделяется водородсодержащий газ. Концентрация водорода в нем определяется давлением и температурой сепарации: чем выше давление и чем ниже температура, тем больше растворимость углеводородной части газа в катализате и тем «суше» (легче) отделяемый от катализата газ.

В газосепараторе высокого давления, размещенном по схеме установки каталитического риформинга непосредственно за теплообменниками и конденсаторами, давление почти такое же, как в реакторном блоке, например 3 МПа; это обеспечивает сепарацию газа с 70—80% (об.) водорода, а большая часть углеводородных компонентов остается растворенной в катализате. Составы газовой и жидкой фаз будут определяться равновесными соотношениями, присущими данному сочетанию температуры и давления. В следующем газосепараторе за счет перепада давления из катализата выделяется часть углеводородного газа, но наиболее тяжелая его часть остается (преимущественно) в катализате, который необходимо подвергать стабилизации. Аналогичная картина наблюдается и на гидрогенизационных установках.

В процессе каталитического крекинга, который идет при давлении, близком к атмосферному, низкое давление в газосепараторе заставляет прибегать к компрессору, на прием которого поступает газ. Однако и в этом случае, хотя режим газосепаратора благоприятствует отделению тяжелых компонентов, последние будут частично оставаться в бензине, и потребуются его стабилизация. В то же время газ, уходящий из газосепаратора, захватывает и легкие фракции бензина, которые должны быть затем из него извлечены.

Многие из современных схем сочетают разделение газа на компоненты и стабилизацию бензина.

Для четкого разделения газообразных углеводородов требуется ректификация или сочетание ректификации с абсорбцией. Последнее необходимо, если в газе много «сухой» части, особенно метана. В этом случае целесообразно вначале отделить «сухую» часть посредством абсорбции с последующим разделением остального газа ректификацией. При умеренном содержании метана узел абсорбции можно из схемы исключить. На рис. 102 представлена схема такого типа, предназначенная для разделения предельных газов: жирного газа и нестабильной головной фракции с установок атмосферной перегонки нефти, а также газов каталитического риформинга.

Все газообразные компоненты (углеводородный газ риформинга, газ прямой перегонки) подвергают компримированию компрес-

* В схемах со стационарным слоем катализатора.

сором ЦК-1) с последующим охлаждением в водяном холодильнике ХК-1 и аммиачном холодильнике ХК-2 до 4 °С. К сжиженному газу в сборнике С-4 присоединяют нестабильные жидкие отгоны стабилизации с установок АТ и риформинга и направляют весь поток в колонну-деэтанализатор К-1.

Колонна К-1 работает в режиме неполной конденсации головного продукта — метан-этановой фракции. Аммиачный холодиль-

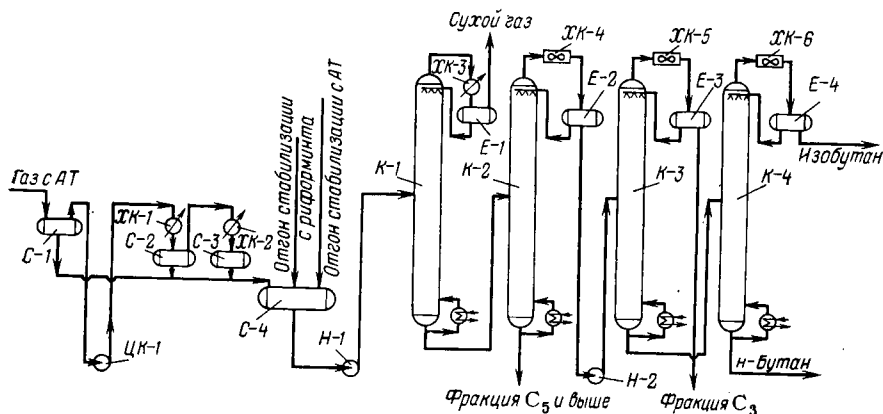


Рис. 102. Технологическая схема газодифракционной установки (ГФУ):

ЦК-1 — газовый компрессор; ХК-1 — водяной холодильник; ХК-2, ХК-3 — аммиачные холодильники; ХК-4, ХК-5, ХК-6 — воздушные холодильники; С-1, С-2, С-3, С-4 — сепараторы-сборники жидкого газа; К-1 — деэтанализатор; К-2 — пропановая колонна; К-3 — пропановая колонна; К-4 — изобутановая колонна; Е-1, Е-2, Е-3, Е-4 — емкости орошения; Н-1, Н-2 — насосы.

ник ХК-3 охлаждает головной погон до 0 °С; при этом конденсат (более тяжелая часть сухого газа — этан) циркулирует в виде орошения, а балансовое количество сухого газа уходит с верха емкости Е-1. Деэтанализированный остаток из колонны К-1 поступает на дальнейшее разделение в колонну К-2. Колонна К-2 служит для отделения пропан-бутановой фракции от углеводородов C₅ и выше. Головной погон колонны К-2 после конденсации и охлаждения частично служит орошением этой колонны; остальной конденсат поступает в пропановую колонну К-3, где отделяется пропановая фракция. В колонне К-4 происходит разделение n- и изобутана.

Ниже представлены основные режимные показатели колонн описанной ГФУ и число тарелок в колоннах:

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

Установки фракционирования газов путем ректификации характеризуются некоторыми особенностями. 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 2 МПа равна $\approx 1,7$, а при той же температуре, но при 1 МПа уже $\alpha=1,9$, т. е. разделение облегчается.

Последующее использование компонентов газа требует достаточно четкого их разделения и высокого отбора от потенциала, поэтому колонны ГФУ содержат большое число тарелок. Известно, что допустимая скорость паров в колоннах является функцией 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 (против условий разделения при атмосферном давлении), допустимые скорости паров в колоннах ГФУ не превышают 0,20—0,25 м/с.

Описанная схема ГФУ мало пригодна, если газ богат метаном, что свойственно, например, газам термического крекинга и коксования. В этом случае в емкости орошения первой колонны (деэтаннизатор) вследствие высокого парциального давления метана не удастся достигнуть даже частичной конденсации газа. Колонна работает только как испаритель, и в схему газодифракционирования необходимо включить узел предварительного абсорбционного выделения метан-этановой фракции, т. е. разделять газ по абсорбционно-ректификационной схеме (АГФУ).

Применение обычной абсорбции недостаточно эффективно, так как только абсорбцией нельзя добиться четкого разделения, и если сухой газ будет отобран на 100% от потенциального содержания в газовой смеси, он неизбежно захватит с собой некоторое количество более тяжелых компонентов. Если же пойти на то, чтобы в сухом газе совершенно отсутствовала фракция C_3 , часть сухого газа уйдет вместе с насыщенным абсорбентом и при отпаривании последнего попадет во фракции C_3 — C_4 .

Наиболее широкое применение нашел в настоящее время аппарат, получивший название фракционирующего абсорбера и сочетающий процессы абсорбции фракции C_3 и десорбции сухого газа (поэтому фракционирующий абсорбер называют иногда абсорбером-десорбером). Фракционирующий абсорбер представляет собой комбинированную колонну; в верхнюю ее часть поступает холодный абсорбент, а в нижней сообщается тепло. Жирный газ подают в среднюю часть аппарата (рис. 103). Обычно в аппарате имеется 40—50 тарелок, распределенных примерно поровну между абсорбционной и десорбционной секциями. В результате много-

ступенчатого контакта газовой и жидкой фаз в верхней части аппарата поглощается наиболее тяжелая часть газа; стекая вниз, насыщенный абсорбент встречается со все более горячими парами, десорбированными из жидкости, стекающей в нижнюю часть колонны. В результате с верха фракционирующего абсорбера уходит

сухой газ, содержащий углеводороды $C_1—C_2$, а снизу вместе с тощим абсорбентом выводят углеводороды $C_3—C_4$.

Давление во фракционирующем абсорбере поддерживают обычно от 1,2 до 2,0 МПа, хотя в некоторых случаях оно достигает 3 МПа. При повышении давления поглощение газовых компонентов возрастает, но следует иметь в виду, что повышение давления в пределах 1,2—2 МПа мало способствует поглощению пропана, и в то же время значительно увеличивается нежелательная абсорбция этана (константы равновесия углеводородов $C_1—C_2$ уменьшаются с ростом давления в большей степени, чем для углеводородов $C_3—C_4$).

Ниже описана схема установки* совместного газоразделения и стабилизации бензина каталитического крекинга, эксплуатируемой на одном из заводов (рис. 104). Основными аппаратами являются газофракционирующий абсорбер 3, стабилизационная колонна 8, пропановая колонна 11 и бутановая колонна 14.

Жирный газ из газосепаратора через верх каплеотбойника 1 поступает на блок очистки А моноэтаноламином и потом компрессорами подается в газофракционирующий абсорбер 3; туда же в качестве орошения подают насосом нестабильный бензин с низа емкости 2, а также (несколько выше ввода газа) конденсат, образовавшийся в результате компрессии жирного газа, и жидкость из каплеотбойника 1.

Основным абсорбентом, подаваемым на верх абсорбера 3, служит нестабильный бензин из емкости 2; дополнительно для поглощения уноса нестабильного бензина подают стабильный бензин (несколькими тарелками выше). В абсорбере имеется система

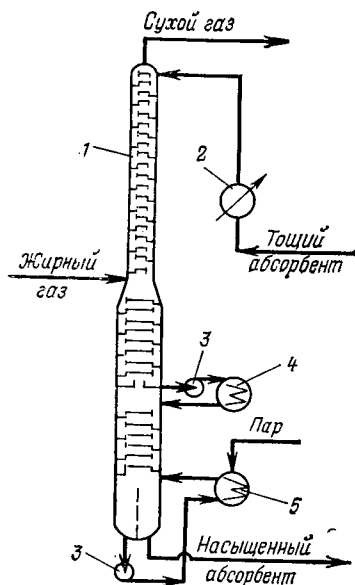


Рис. 103. Фракционирующий абсорбер (деэтанизатор):

1 — колонна; 2, 4 — холодильники абсорбента; 3 — насосы; 5 — кипятильник.

* Данные Г. А. Андреевой и соавт.

трех циркуляционных орошений для съема тепла абсорбции; циркулирующие потоки охлаждают в водяных холодильниках 4 и возвращают на вышележащую тарелку. Сухой газ проходит через газосепаратор 5, где отделяется некоторое количество конденсата, и уходит в газовую сеть завода.

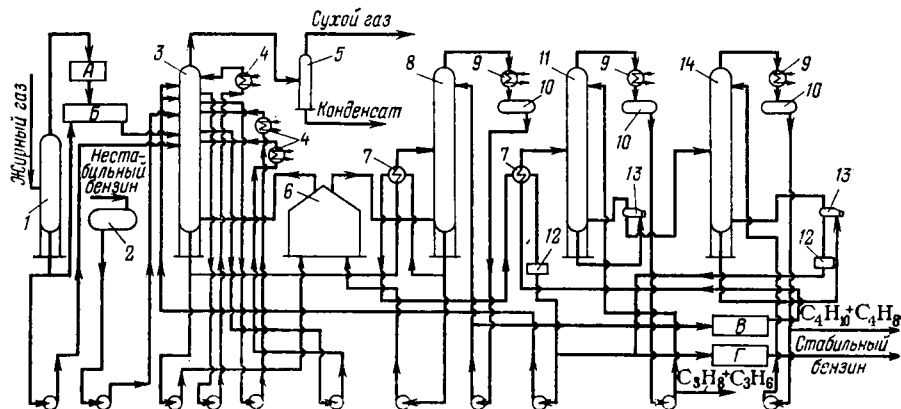


Рис. 104. Принципиальная схема газодиффузионной установки абсорбционно-ректификационного типа (АГДУ):

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

Деэтанализованный бензин с поглощенными фракциями $C_3—C_4$ подогревают в теплообменнике 7 и подают в стабилизационную колонну 8, назначением которой является дебутанизация бензина. Печь 6 (двухсекционная) является рибойлером для колонн 3 и 8. Стабильный бензин проходит через теплообменник 7, отдает тепло нестабильному бензину и сырью пропановой колонны, охлаждается в холодильнике 12 и направляется в блок Г защелачивания. Отгон (головка) стабилизации конденсируется в холодильнике-конденсаторе 9 и из емкости 10 частично откачивается на орошение колонны 8; балансовое количество отгона направляют последовательно на очистку моноэтаноламином и 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, которая с верха этой колонны после конденсации и охлаждения выводится с установки.

Остаток из колонны 11 перетекает в колонну 14, где происходит аналогичное отделение бутан-бутиленовой фракции от более тяжелого остатка (в основном фракция C_5), который через холодильник 12 присоединяется к потоку стабильного бензина. Ввиду

Таблица 41. Характеристика аппаратов и технологический режим газифракционирующей установки

Показатели	Абсорбер 3	Колонна 8	Колонна 11	Колонна 14
Диаметр, мм	1800	2400	1400	1800
Расстояние между тарелками, мм	—	600	450	500
Давление, МПа	1,35	0,93	1,73	0,59
Температура, °С				
верх	35	78	44	48
сечение подачи питания	40	150	86	61
низ	130	218	107	106
Кратность орошения	—	2:1	3:1	3:1

Примечание. В каждой колонне 60 клапанных двухпоточных тарелок.

того что температура низа колонн 11 и 14 относительно невелика (табл. 41), их обогрев осуществляется паровыми рубойлерами 13.

Описываемая установка имеет проектную мощность 417 тыс. т в год, в том числе 257 тыс. т нестабильного бензина и 160 тыс. т жирного газа. В процессе эксплуатации производительность установки превысила проектную. Чистота пропан-пропиленовой фракции 96%, бутан-бутиленовой 97%; отбор от потенциала соответственно 82 и 95%; сухой газ содержал всего 0,3% фракции C₄ и почти на 90% состоял из фракций до C₂ (включительно).

Обычно на блоке ректификации непредельных газов практикуется выделение фракций C₃ и C₄ без их последующего разделения на предельную и непредельную часть. Если на НПЗ предусмотрены полимеризация пропилена или использование его в качестве компонента сырья алкилирования, сопутствующий пропилену пропан не оказывает вредного влияния на эти процессы. Поскольку пропилен нацело вступает в реакцию, пропан легко выделить затем из продуктов. То же можно сказать и о *n*-бутане. Если на заводе существует установка каталитического крекинга, ей обычно сопутствует установка алкилирования изобутана олефинами; балластной фракцией в этом процессе является *n*-бутан, который выделяют затем из катализата.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ГАЗА

С установок АГФУ блока разделения непредельных газов 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 — содержатся лишь в газах пиролиза, а в газах термического крекинга появляются только при значительном ужесточении режима.

Полимеризацией газообразных олефинов можно получить разнообразнейшие продукты — от легких бензиновых фракций до высокомолекулярных полимеров, молекулярная масса которых достигает двух-трех миллионов.

В 30-х годах процесс селективной каталитической полимеризации бутиленов широко использовали с целью последующего гидрирования димера (*изо*-C₈H₁₆) и получения таким образом технического изооктана — компонента авиационного бензина. Процесс этот впоследствии потерял свое значение, так как был вытеснен каталитическим алкилированием бутиленами изобутана, содержащегося в больших количествах в газах каталитического крекинга. Позднее был внедрен процесс получения полимер-бензина на основе пропилена, который был менее дефицитен. В качестве катализатора используют фосфорную кислоту, нанесенную на кварц. Полимеризацию проводят при 220—230 °С, 6,5—7,0 МПа и объемной скорости подачи сырья от 1,7 до 2,9 ч⁻¹. Применяется и совместная полимеризация пропиленов и бутиленов или бутиленов и амиленов.

Насыщенные углеводороды, содержащиеся в сырье полимеризации, естественно, не вступают в реакцию, но оказывают благоприятное влияние на тепловой баланс реактора, препятствуя чрезмерно глубокому протеканию реакции, сопровождающейся образованием более тяжелых полимеров. Теплота полимеризации составляет ≈ 1550 кДж (370 ккал) на 1 кг пропилена. Максимальным октановым числом — около 90 — обладает полимеризат, полученный из бутиленовой фракции (димер); бензин — продукт полимеризации пропилена — имеет октановое число примерно на 10 ниже (80—82 по моторному методу). По химическому составу полимер-бензин, естественно, состоит почти нацело из олефинов, что обуславливает его невысокую химическую стабильность при хранении и низкую приемистость к этиловой жидкости; при добавке 3 мл ТЭС октановое число полимер-бензина повышается всего на 3—4 единицы.

Большая потребность нефтехимической промышленности в пропиле заставила отказаться от использования этого олефина для производства полимер-бензина.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

Сущность процесса. Процесс алкилирования заключается в присоединении олефина к парафину с образованием соответствующего углеводорода более высокой молекулярной массы. С точки зрения строения молекулы, образовавшийся алкилпарафин можно рассматривать как исходный парафин, у которого один атом водорода заменен алкильной группой. Однако основная реакция сопровож-

дается рядом побочных, в результате чего образуется более или менее сложная углеводородная смесь.

В нефтеперерабатывающей промышленности были осуществлены различные модификации процесса алкилирования. Наиболее распространены установки для алкилирования изобутана олефинами (в основном бутиленами) с получением широкой бензиновой фракции — алкилата. Алкилат, состоящий почти нацело из изопарафинов, имеет высокое октановое число (90—95 по моторному методу) и применяется в качестве компонента автомобильных и авиационных бензинов. Некоторое время в качестве высокооктанового компонента авиационных бензинов широко использовали также продукт алкилирования бензола пропиленом — изопропилбензол (кумол). В связи с непрерывным сокращением производства авиационного топлива для карбюраторных двигателей кумол утратил свое значение как топливный компонент, но используется как полупродукт при производстве фенола и ацетона. В годы II мировой войны вырабатывали (в ограниченном количестве) еще один высокооктановый компонент — неогексан (2,2-диметилбутан) — путем термического алкилирования изобутана этиленом.

В 1932 г. В. Н. Ипатьев показал возможность взаимодействия изобутана, считавшегося до того «инертным» углеводородом, с олефинами. В качестве катализатора был использован $AlCl_3$. Эта реакция, разработанная затем с применением других катализаторов — серной кислоты и позднее фтористого водорода, — была быстро внедрена в промышленность. Первые промышленные установки сернокислотного алкилирования были введены в эксплуатацию в конце 30-х годов, а установки фтористоводородного алкилирования в 1942 г. Целевым продуктом вначале был исключительно компонент авиационного высокооктанового бензина, и лишь в послевоенные годы алкилирование стали использовать для улучшения моторных качеств товарных автомобильных бензинов.

При промышленном процессе алкилирования получать высокооктановый компонент бензина проще и дешевле, чем в применяемом ранее процессе каталитической полимеризации бутиленов с последующим гидрированием димера в изооктан. Замена селективной полимеризации бутиленов каталитическим алкилированием изобутана бутиленами давала следующие преимущества:

- 1) получение бензина, богатого изооктаном, в одну ступень вместо двухступенчатого процесса полимеризация — гидрирование;
- 2) вдвое меньший расход ценных олефинов на получение одного и того же количества высокооктанового компонента;
- 3) отсутствие расхода водорода для гидрирования;
- 4) более полное вовлечение олефинов, содержащихся в заводских газах; при алкилировании олефины вступают в реакцию нацело, тогда как при полимеризации менее активный олефин (на-

пример, *n*-бутилен при полимеризации смеси бутиленов) остается частично непрореагировавшим.

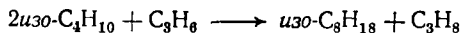
Однако каталитическое алкилирование изобутана начало усиленно развиваться лишь вследствие широкого внедрения установок каталитического крекинга. Газ каталитического крекинга, богатый изобутаном, обеспечил установки алкилирования одним из компонентов сырья, а для получения олефинов приходилось использовать и газы термических процессов.

Основные факторы процесса. В качестве промышленных катализаторов алкилирования применяют только серную кислоту и жидкий фтористый водород. Выбор этих веществ обусловлен их хорошей избирательностью, удобством обращения с жидким катализатором, относительной дешевизной, продолжительными циклами работы установок благодаря возможности регенерации или непрерывного восполнения активности катализатора.

Каталитическому алкилированию в присутствии серной кислоты или фтористого водорода можно подвергать только парафины изостроения, содержащие активный третичный атом углеводорода. При этом алкилирование изобутана этиленом идет с трудом, очевидно, вследствие стабильности образующихся промежуточных соединений — эфиров. Алкилирование пропиленом и особенно бутиленами протекает достаточно глубоко. Решающее значение имеет концентрация кислоты. Так, для алкилирования изобутана бутиленами можно использовать 96—98%-ную серную кислоту, для алкилирования же пропиленом применяют только 98—100%-ную кислоту.

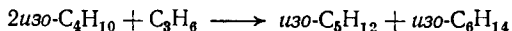
Характерно, что в результате основной реакции присоединения изобутана к олефину происходит одновременная структурная изомеризация, что свидетельствует о наибольшей вероятности карбоний-ионного цепного механизма. Наряду с основной реакцией алкилирования, при которой на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина, протекают побочные реакции.

1. Перенос водорода, или самоалкилирование. Так, взаимодействие изобутана с пропиленом частично идет в следующем направлении:



Эта реакция нежелательна, так как вызывает повышенный расход изопарафина и образование малоценного пропана.

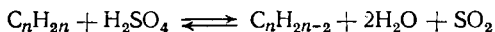
2. Деструктивное алкилирование. Первичные продукты алкилирования расщепляются, и образующийся олефин (отличающийся от исходного) вновь реагирует с исходным парафином, например:



3. Полимеризация. Кислотные катализаторы вызывают полимеризацию олефинов, поэтому неблагоприятный для алкилирования

режим — малая концентрация изопарафина, недостаточная активность катализатора и повышенная температура — вызывают появление полимеров в составе продуктов алкилирования.

В процессе алкилирования происходит постепенное дезактивование катализатора — падение концентрации кислоты и ее потемнение, вызываемые взаимодействием кислоты с непредельными углеводородами и влагой. Влага может содержаться в сырье, а также образуется в результате побочного взаимодействия олефинов с кислотой:



При понижении концентрации кислоты ослабляется целевая реакция алкилирования и увеличивается доля полимеризующихся олефинов. Требуемую концентрацию кислоты в реакционной зоне поддерживают путем частичной или полной замены отработанной кислоты свежей.

Реакция алкилирования протекает с положительным тепловым эффектом (≈ 960 кДж, или 230 ккал на 1 кг алкилата). Для поддержания изотермического режима выделяющееся тепло необходимо непрерывно отводить из реакционной зоны.

Термодинамически алкилирование — низкотемпературная реакция. Пределы температур промышленного сернокислотного алкилирования от 0 до 10°C ; алкилирование в присутствии фтористого водорода проводят при несколько более высокой температуре — примерно $25\text{—}30^\circ\text{C}$. Такое различие объясняется тем, что при температурах выше $10\text{—}15^\circ\text{C}$ серная кислота начинает интенсивно окислять углеводороды.

Понижение температуры хотя и замедляет алкилирование, но увеличивает его избирательность в сторону образования первичного продукта алкилирования, в связи с чем качество получаемого алкилата улучшается. Снижение температуры на $10\text{—}11^\circ\text{C}$ вызывает повышение октанового числа алкилата примерно на 1. Чрезмерное понижение температуры ограничено температурой затвердевания кислоты-катализатора, а также увеличением вязкости катализатора и, следовательно, трудностью его диспергирования в реакционной смеси. Возможность проведения реакции при более высокой температуре — одно из достоинств фтористого водорода, так как это упрощает систему отвода тепла от реакционной смеси.

Давление в реакторе выбирают с таким расчетом, чтобы все углеводородное сырье или основная его часть находилась в жидкой фазе. Давление в промышленных реакторах составляет в среднем $0,3\text{—}1,2$ МПа.

Применяемые катализаторы вызывают полимеризацию олефинов, поэтому необходимо, чтобы концентрация олефинов в реакционной смеси была значительно ниже, чем требуется по стехиометрическому уравнению реакции. С этой целью практикуется раз-

Таблица 42. Показатели и выход продукта при производстве алкилата — компонента автомобильного бензина

Данные О. Иверсона и Л. Шмерлинга

Показатели	Олефиновое сырье		
	пропилен	бутилены	амилены
Расход изобутана, кг на 1 кг олефинового сырья			
стехиометрический	1,38	1,035	0,83
фактический	1,38—1,47	1,035—1,096	0,83—1,20
Выход суммарного алкилата, объем на 1 объем олефинового сырья	1,75—1,78	1,70—1,72	1,6*
Октановое число алкилата			
без ТЭС	89—91 (и. м.)	92—96 (и. м.)	88—90 (и. м.)
	87—90 (м. м.)	92—94 (м. м.)	87—89 (м. м.)
с 0,8 мл ТЭС на 1 л	100—104 (и. м.)	103—109 (и. м.)	100—102 (и. м.)
	39—101 (и. м.)	100—104 (м. м.)	98—100 (м. м.)

* Выход депентанизированного суммарного алкилата.

бавление сырья потоком изобутана, непрерывно циркулирующего в системе. Мольное соотношение изобутан : олефин в углеводородной смеси, поступающей на алкилирование, составляет обычно $(4 \div 10) : 1$; наиболее часто применяется шести- или семикратное разбавление. При избытке изобутана повышается качество алкилата и подавляются не только полимеризация, но и побочные реакции деалкилирования. Так как при большой кратности изобутана избирательность процесса увеличивается, расход олефинов на единицу количества изобутана сокращается. Увеличивать соотношение изобутан : олефин более $10 : 1$ малоэффективно. Следует учитывать, что при повышенной кратности изобутана возрастают эксплуатационные расходы на его циркуляцию и охлаждение, а также требуется увеличивать размеры основных аппаратов.

Большое значение имеет интенсивность перемешивания углеводородной фазы и катализатора, в связи с тем что взаимная растворимость их очень невелика. Очевидно, реакция идет в катализаторной фазе и на границе раздела фаз между растворенными в катализаторе изобутаном и олефиновым компонентом сырья. В отсутствие или при недостатке изобутана контакт олефина с кислотой вызывает полимеризацию олефинов. Интенсивное перемешивание способствует также отделению образовавшегося алкилата от катализатора. Стремление увеличить концентрацию изобутана в месте ввода смеси привело к разработке специальных смесительных и циркуляционных устройств, позволяющих увеличивать со-

отношение изобутана и олефина в поступающей смеси до 100 : 1 и более. Из данных табл. 42 видно, что соотношение между изобутаном и олефином в исходной сырьевой смеси должно быть близко к теоретическому. Наиболее высокое октановое число алкилата наблюдается при бутиленовом сырье.

Понятие продолжительности реакции является для данного процесса условным, так как, в соответствии с изложенным выше, реакция может протекать не во всем объеме катализатора. Относительными являются и принимаемый обычно за основу показатель объемной скорости и обратная ему величина — условная продолжительность реакции.

За объем катализатора должен быть принят объем кислоты, диспергированной в реакторе, так как остальная ее часть, попадающая в зону отстоя или не образовавшая эмульсии из-за недостаточно интенсивного перемешивания, фактически не будет катализировать алкилирование. Однако учесть этот объем невозможно, и в данном случае условная объемная скорость выражается 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 сернокислотного алкилирования 0,1—0,6 ч⁻¹.

Полнота протекания реакции обеспечивается при длительности пребывания углеводородной фазы в реакторе 5—10 мин для фтористоводородного алкилирования и 20—30 мин для сернокислотного алкилирования. При этом объемное соотношение катализатор: углеводород принимают равным 1 : 1 (это установлено исходя из наличия в реакторе однородной эмульсии углеводородов в кислоте). Увеличение относительного объема кислоты не вредит процессу, но увеличивает вязкость смеси и соответственно расход энергии на перемешивание; уменьшение доли кислоты приводит к образованию ее эмульсии в углеводороде, к ухудшению качества алкилата и увеличению расхода катализатора. Соотношение кислоты : углеводород несколько изменяется в зависимости от концентрации кислоты, ее плотности, качества сырья, типа реактора и др. Указанное выше соотношение 1 : 1 является усредненным.

Промышленные установки сернокислотного алкилирования. В нефтеперерабатывающей промышленности наиболее распространен процесс сернокислотного алкилирования. В зависимости от конструкции реактора и системы погоноразделения возможны несколько вариантов технологической схемы установок. Выше отмечалось, что реакция алкилирования протекает со значительным положительным тепловым эффектом. Выделяющееся тепло отводят двумя способами: 1) охлаждением реакционной смеси через

теплообменную поверхность; 2) охлаждением смеси частичным ее испарением. Соответственно имеется два типа реакторов.

На рис. 105 и 106 представлены эскизы реакторов первого типа, так называемых контакторов.

На рис. 105 изображен вертикальный контактор (общая высота $\approx 11,7$ м, внутренний диаметр ≈ 2 м) более старого типа, рассчитанный на небольшую пропускную способность. Реакционную смесь охлаждают аммиаком или пропаном, циркулирующим через двойные трубки. Выйдя через открытые концы внутренних трубок, сжиженный газ переходит в наружный кольцевой зазор и, испаряясь, выходит из системы. Отвод тепла регулируют, изменяя давление в системе охлаждения. Реакционную смесь перемешивают пропеллерным насосом; в качестве привода служит электродвигатель или паровая турбина. Рабочий объем реактора разделен цилиндрической перегородкой; смесь углеводородов и кислоты, приводимая в движение пропеллерным насосом, непрерывно циркулирует в аппарате, поднимаясь по кольцевому сечению и опускаясь по внутреннему цилиндру, где от нее отнимается тепло через поверхность охлаждающих трубок. Для упорядочения восходящего потока к цилиндрической перегородке приварены вертикальные ребра.

В горизонтальном контакторе (рис. 106) более удачно осуществлен ввод сырья и катализатора — они попадают сразу в зону наиболее интенсивного смешения. Далее смесь прокачивается по кольцевому пространству и в противоположном конце аппарата поворачивает во внутренний цилиндр. Горизонтальное расположение аппарата устра-

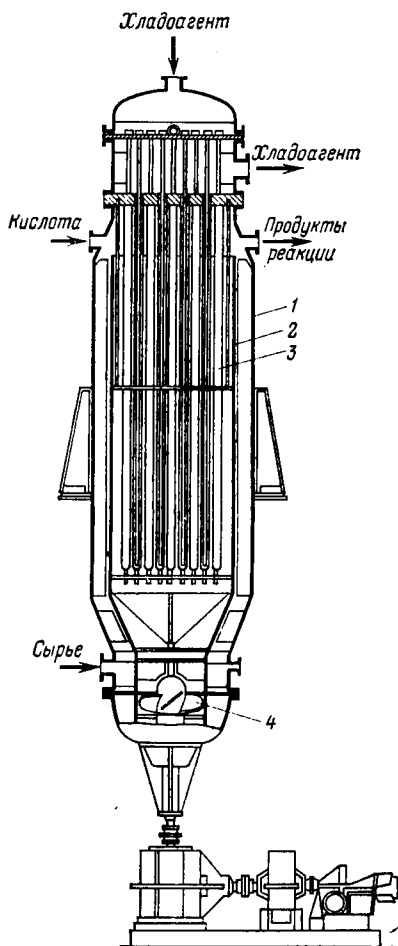


Рис. 105. Вертикальный контактор:
1 — корпус; 2 — цилиндрический кожух;
3 — трубный пучок; 4 — пропеллерный насос.

няет необходимость в зубчатой передаче к приводу и облегчает обслуживание контактора. В аппарате происходит чрезвычайно интенсивная циркуляция; кратность ее достигает на крупных установках 200 м³ в мин. При такой кратности циркуляции поступающая смесь практически мгновенно смешивается с эмульсией, заполняющей реактор. Соотношение изобутан:олефин в месте поступления сырьевого потока достигает 500:1 и более. Горизон-

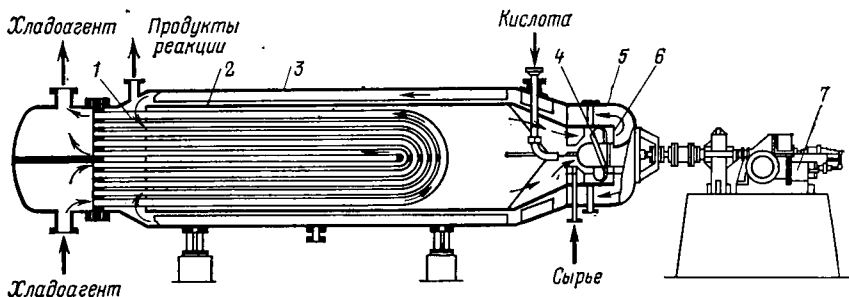


Рис. 106. Горизонтальный контактор:

1 — трубный пучок; 2, 5 — циркуляционная труба; 3 — корпус; 4 — пропеллерная мешалка; 6 — направляющие лопасти; 7 — турбина.

тальные контакторы конструктивно проще. Они отличаются также тем, что в качестве хладагента используется поток продуктов реакции. Емкость их больше, чем у вертикальных аппаратов, но ее можно увеличивать лишь до определенных пределов, так как применение очень крупных контакторов ухудшает качество смешения; поэтому предпочитают устанавливать не менее трех-четырех контакторов.

Большое значение имеет система питания аппаратов. Опыт эксплуатации установок серноокислотного алкилирования показал, что циркулирующие изобутан и катализатор целесообразно подавать в контактор последовательно, а исходную углеводородную смесь (изобутан и олефины) лучше подавать параллельно, распределяя ее на потоки по числу контакторов. При этом относительная доля олефинов в реакционной смеси уменьшается, что позволяет повысить селективность процесса, сократить расход серной кислоты и улучшить качество алкилата.

Подобное изменение системы питания реакторов на одной из установок алкилирования грозненского завода снизило* расход кислоты на 35%. Иногда при такой схеме эксплуатации контакторов практикуется дополнительная параллельная подача кислоты. Например, систему из четырех контакторов циркулирующий изобутан проходит последовательно, исходный углеводородный

* Данные Е. Г. Вольповой и соавт.

поток делится на четыре параллельных, а кислота, пройдя первый и второй реакторы, отстаивается от углеводородной фазы в отстойнике и вновь возвращается в первый реактор. Аналогично этому, в третий реактор поступает кислота из отстойника, обслуживающего третий и четвертый реакторы.

В реакторах алкилирования большое значение имеет интенсивность перемешивания реакционной смеси. Снижение температуры повышает октановое число алкилата (рис. 107). Однако было показано, что для данного числа оборотов (320—380 в минуту) температура не должна быть ниже 10—11 °С, так как при дальнейшем ее снижении вязкость реакционной эмульсии повышается настолько, что требуется большее число оборотов мешалки. Таким образом, температура реакции и число оборотов мешалки должны находиться в оптимальном сочетании, в частности для вертикальных контакторов рекомендованы 8 °С и 500—520 оборотов в минуту при времени контакта 8—10 мин*.

Современным заводам высокой мощности наиболее полно отвечает каскадный реактор (рис. 108). Это реактор второго типа, где охлаждение смеси идет за счет ее частичного испарения. Каскадный реактор — горизонтальный аппарат цилиндрической формы с несколькими секциями смешения, снабженными мешалками, и двухсекционной зоной отстаивания. Циркулирующий изобутан и серная кислота поступают в первую секцию смешения; исходное сырье — смесь изобутана с олефинами — равномерно распределяется по всем секциям, благодаря чему в каждой зоне обеспечен значительный избыток изобутана. Схема смесительной секции показана на рис. 109. Над мешалками размещены змеевики для ввода сырья и вертикальные перфорированные трубы для циркуляции эмульсии. Направление потока эмульсии видно на рис. 109.

Принятый режим давления в реакторе такой: в первой секции смешения 0,15—0,20 МПа, перепад давления на каждую секцию 0,01—0,02 МПа; средняя объемная скорость подачи олефинов составляет примерно 0,3 ч⁻¹. В двух последних секциях кислота отделяется от углеводородного слоя. Температура и давление в реакторе обеспечивают частичное испарение углеводородной фазы, в основном наиболее легкого компонента — изобутана. Испарив-

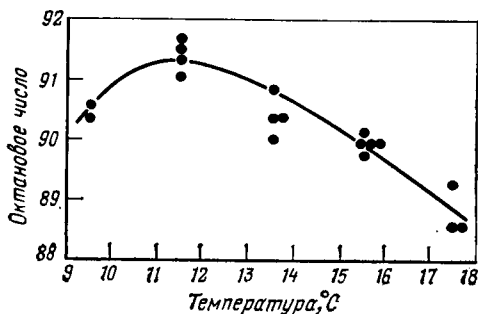


Рис. 107. Влияние температуры на октановое число алкилата.

* Данные В. Т. Суманова и соавт.

шийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации возвращают в реакционную зону. Выделяющееся тепло реакции снимается за счет тепла испарения изобутана. Температура в реакторе поддерживается на заданном уровне автоматически.

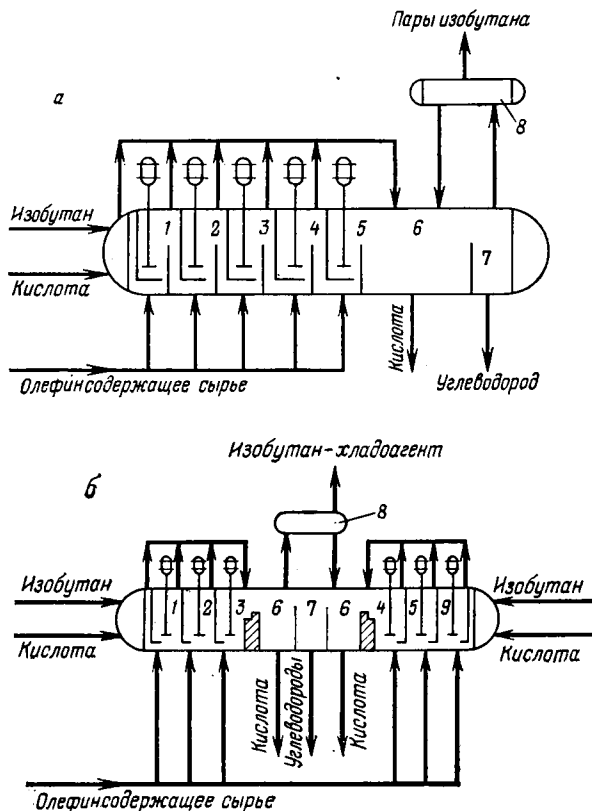


Рис. 108. Горизонтальные реакторы каскадного типа:

а — пятисекционный; б — двудвойной;

1, 2, 3, 4, 5 — секции; 6 — зона отстаивания кислоты; 7 — зона вывода алкилата; 8 — емкость изобутана.

В каскадном реакторе может быть от трех до шести секций смешения. Существуют установки с реактором, в котором имеется шесть секций смешения (по три с каждой стороны) и одна зона отстаивания, расположенная в средней части аппарата. На одной из крупнейших установок сернокислотного алкилирования производительностью до 950 м³ алкилата в сутки установлено два 5-ступенчатых реактора диаметром $\approx 3,5$ м и длиной ≈ 22 м.

Наличие каскадных реакторов, работающих по принципу «авто-охлаждения», упрощает и удешевляет установки алкилирования, так как позволяет отказаться от хладагента (аммиак, пропан). Сопоставление удельных расходов серной кислоты в реакторах описанных конструкций свидетельствует о преимуществах каскадного реактора; для вертикального контактора этот расход дости-

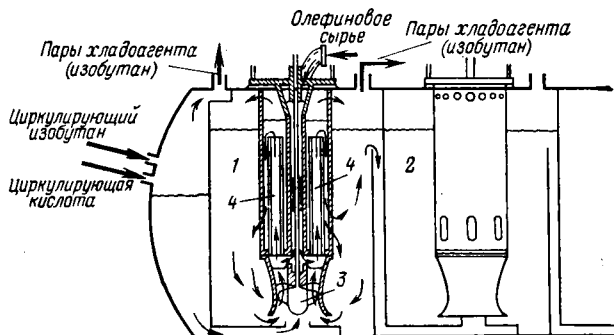


Рис. 109. Смесительная секция каскадного реактора:
1, 2 — секции реактора; 3 — мешалка; 4 — циркуляционные трубы.

гает 200—250 кг на 1 т алкилата, в каскадном 60—100 кг/т. Октавовое число целевого продукта (легкий алкилат) в первом случае 90—91 (по моторному методу), во втором 92—95. Однако каскадные реакторы имеют некоторые недостатки: секции взаимосвязаны, и нарушение режима в одной из них может привести к разлаживанию работы аппарата в целом; по ходу движения эмульсии концентрация изобутана снижается.

Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алкилирования представлена на рис. 110. Эта схема характеризуется сложным блоком погоноразделения, состоящим из четырех ректификационных колонн: пропановой, изобутановой, бутановой и колонны вторичной перегонки алкилата. Исходная углеводородная смесь охлаждается испаряющимся бутаном в холодильнике и поступает пятью параллельными потоками в смесительные секции реактора 1; в первую секцию подают также циркулирующий изобутан и серную кислоту. Из отстойной зоны реактора выходят серная кислота (на циркуляцию или на сброс) и углеводородная смесь, которая проходит нейтрализацию щелочью и промывку водой.

Испарившаяся в реакторе часть углеводородов через каплеотбойник поступает на прием компрессора 2, который подает ее через холодильник в емкость и пропановую колонну 3. Эта колонна служит для отделения и вывода из системы пропана во избежание его постепенного накопления в системе. Остаток пропано-

вой колонны — изобутан — частично циркулирует через сырьевой холодильник и прием компрессора 2, а частично присоединяется к общему потоку циркулирующего изобутана. Основной углеводородный поток из отстойника 5 направляется в изобутановую колонну 6 для отделения рециркулирующего изобутана. Головной погон этой колонны — изобутан — возвращают в первую смеси-

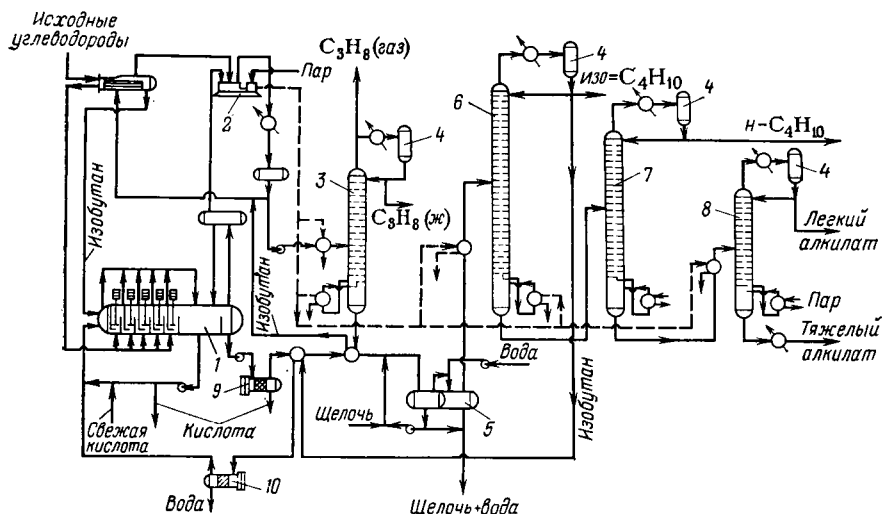


Рис. 110. Технологическая схема сернокислотного алкилирования изобутана олефинами:

1 — реактор; 2 — компрессор; 3 — пропановая колонна; 4 — емкости орошения; 5 — отстойник; 6 — изобутановая колонна; 7 — бутановая колонна; 8 — колонна вторичной перегонки алкилата; 9 — коалесцирующий аппарат; 10 — сепаратор.

тельную секцию реактора. При некотором избытке свежего изобутана в исходном сырье предусмотрено его удаление. Остаток изобутановой колонны поступает на дальнейшее разделение в бутановую колонну 7, а остаток бутановой колонны — в колонну 8 для перегонки алкилата. С верха этой колонны уходят пары целевой фракции (легкий алкилат), а с низа — тяжелый алкилат, выкипающий выше 150—170 °С и используемый обычно как компонент керосина.

В табл. 43 представлены данные о ректификационных колоннах крупной установки алкилирования и о режиме их работы. Для четкого разделения продуктов колонны снабжены паровыми рубойлерами и, как видно из таблицы, имеют значительное число тарелок. Вместо потока циркулирующего изобутана можно подвергать депропанизации отгон изобутановой колонны. Достоинством такой системы является несколько более высокая концентра-

ция пропана в сырье пропановой колонны, что облегчает выделение пропана.

На многих современных установках сернокислотного алкилирования углеводородный поток, выходящий из реактора, очищают бокситом и лишь затем нейтрализуют щелочью и промывают водой. Такая очистка нужна для отделения сложных эфиров, образующихся под действием катализатора. При обработке щелочью нейтрализуется только часть кислотных продуктов, а наиболее стойкие из сложных эфиров либо разлагаются при нагреве и вызывают постепенное шламообразование в системе погоноразделения и коррозию, либо попадают в товарный алкилат и снижают его антидетонационные показатели.

Для удаления указанных вредных примесей углеводородный поток после реактора направляют последовательно в коалесцирующий аппарат, заполненный стеклянной ватой, и в одну-две колонны, заполненные бокситом. Назначение коалесцирующего аппарата — удаление мельчайших капелек кислоты, содержащихся в углеводородном потоке. Бокситовые колонны работают попеременно: через 1 кг боксита можно пропустить от 500 до 1500 м³ алкилата (в зависимости от степени его загрязненности эфирами), после этого углеводородный поток переключают на вторую колонну. Удаление бокситом следов серной кислоты и эфиров основано на избирательной адсорбции этих полярных соединений. О сработанности боксита судят по началу десорбции — выделения вместе с алкилатом нейтральных сложных эфиров, содержащих серу. Загрязненный боксит продувают водяным паром, промывают

Таблица 43. Размеры и технологические параметры
ректификационных колонн на установке
сернокислотного алкилирования

Данные В. П. Суханова

Показатели	Изо- бутановая колонна	Бутановая колонна	Пропановая колонна	Колонна вторичной перегонки алкилата
Диаметр, мм	3000	1600	1600	1800
Высота, мм	50085	26500	27400	19062
Число тарелок	80	40	40	20
Избыточное давление, МПа	0,5—0,6	0,35—0,40	1,6—1,7	≈ 0,03
Температура, °С				
верх	45—55	45—50	20—45	100—115
низ	95—120	125—135	95—100	До 220
Состав ректификата, % (об.)				
C ₃	2,0	—	95,0	—
изо-C ₄ H ₁₀	89,0	2,8	5,0	—
н-C ₄ H ₁₀	9,0	71,0	—	—
C ₅ и выше	—	26,2	—	100

водой и осушают, пропуская через него углеводородный газ. Очищенный бокситом углеводородный поток подвергают щелочной и водной промывке. Благодаря тому, что в схему алкилирования вводят бокситную очистку, продолжительность непрерывного прогона установки увеличивается и превышает 8 месяцев.

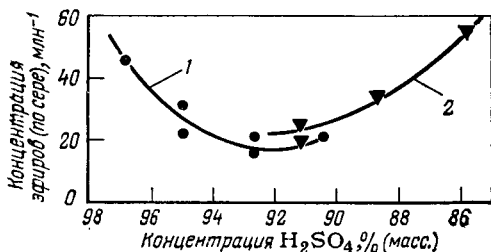


Рис. 111. Зависимость содержания эфиров в суммарном алкилате от концентрации серной кислоты:

1 — алкилирование изобутана бутиленом; 2 — алкилирование изобутана пропиленом.

Решающее влияние на образование эфиров оказывает интенсивность перемешивания эмульсии в реакторе; при высокой интенсивности перемешивания эфиры разлагаются. Анализ работы промышленных установок показал, что минимальное содержание эфиров в суммарном алкилате наблюдалось при концентрации серной кислоты 89—92% (масс.) (рис. 111). Наличие минимума объясняется тем, что при более

высокой концентрации кислоты усиливается ее взаимодействие с олефинами, т. е. активизируется и образование эфиров. При чрезмерно низких концентрациях кислоты селективность ее как катализатора алкилирования падает, и эфиры уходят с продуктами алкилирования.

Большое значение имеют чистота и отсутствие влаги в сырье алкилирования. Было показано, что при снижении влагосодержания сырья от 0,03 до 0,001% (масс.) можно сократить расход серной кислоты на 16 кг (на 1 т алкилата). Сочетание отстойников, поставленных на потоке охлажденного сырья перед реакторами, с адсорбционным удалением влаги должно дать значительный экономический эффект.

В результате побочных реакций алкилат, как правило, содержит более или менее тяжелые фракции — выкипающие выше 170 °С, т. е. выше температуры конца кипения товарных бензинов. В связи с этим необходима колонна вторичной перегонки алкилата. Выход тяжелого алкилата при нормальном режиме не превышает 5%. Решающее значение имеет при этом концентрация изобутана в реакционной зоне. Поскольку результат реакции определяется составом потока, выходящего из реактора, важно, чтобы высокая концентрация изобутана сохранялась и в этом потоке.

Присутствие инертных разбавителей (*n*-бутан и пропан) ухудшают качество алкилата, и чистота применяемого для циркуляции изобутана играет весьма большую роль. Так, при прочих равных режимных показателях увеличение концентрации изобутана в от-

ходящем из реактора углеводородном потоке с 40 до 70% (об.) вызвало повышение октанового числа суммарного алкилата с 90 до 92,8; при этом в первом случае разность октановых чисел суммарного и легкого алкилата составила $\approx 0,9$, а во втором она была всего 0,3, что свидетельствует о приближении выхода легкого алкилата к 100%.

Недостатком сернокислотного алкилирования является довольно значительный расход серной кислоты вследствие разбавления ее побочными продуктами реакции. Наименьший расход кислоты наблюдается, если в качестве олефинового сырья применяют чистые бутилены; при использовании пропилена расход кислоты увеличивается примерно втрое. Как было показано выше, расход кислоты связан также с интенсивностью перемешивания реакционной смеси и с температурой, повышение которой увеличивает степень разбавления кислоты. Увеличивается расход кислоты и при наличии в сырье таких примесей, как сернистые соединения и влага. Затраты на катализатор можно снизить при использовании отработанной кислоты для иных целей (например, для очистки масел и других нефтепродуктов), а также при ее регенерации.

Промышленные установки фтористоводородного алкилирования. На зарубежных заводах довольно широко распространены установки алкилирования с фтористым водородом как катализатором. Жидкий фтористый водород по сравнению с серной кислотой более активен и благодаря его летучести (т. кип. 20 °С) легче регенерируется. Еще одним достоинством этого катализатора является более низкая плотность ($\approx 1,0$ против 1,84 для серной кислоты). Это облегчает образование эмульсии катализатора с углеводородной фазой в реакторе и даже позволяет отказаться от механического перемешивания. Концентрация применяемого катализатора $\approx 90\%$, и она относительно мало влияет на выход и качество алкилата. Однако система регенерации катализатора довольно сложна.

На рис. 112 представлена принципиальная технологическая схема установки фтористоводородного алкилирования. Исходное сырье проходит бокситную осушку в колоннах 1 и поступает в реакторы 2. Применяют реакторы трубчатого типа с водяным охлаждением, так как реакция протекает при 20—40 °С. На некоторых установках реакторы конструктивно объединены с отстойниками. Особенность установок фтористоводородного алкилирования — наличие системы регенерации катализатора. Алкилат после отстаивания от основного объема HF поступает в колонну-регенератор 4, где циркулирующий изобутан отделяется в виде бокового погона. Колонна-регенератор 4 обогревается внизу посредством циркуляции остатка через печь 3. При этом от алкилата отпариваются изобутан, пропан и катализатор. При нагреве остатка до 200—205 °С разрушаются также органические фториды, образующиеся

в качестве побочных продуктов реакции. С верха колонны-регенератора 4 уходят в газовой фазе пропан, фтористый водород и некоторое количество изобутана. После конденсации часть этой смеси возвращают в реакторы, часть подают на орошение колонны 4, а остальное направляют в пропановую колонну 6, с верха

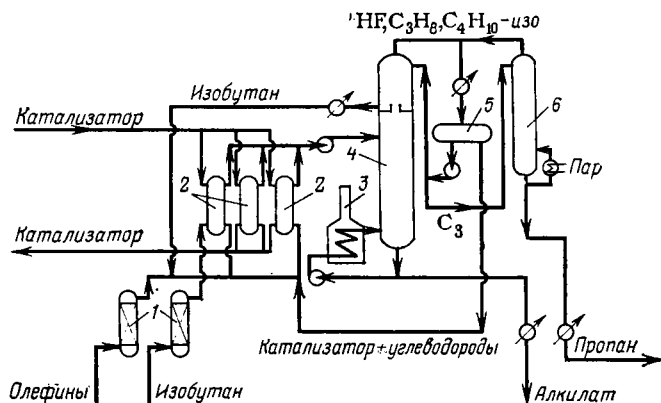


Рис. 112. Схема установки алкилирования изобутана олефинами в присутствии фтористого водорода:

1 — осушительные колонны; 2 — реакторы; 3 — печь; 4 — колонна-регенератор; 5 — отстойник; 6 — пропановая колонна; 7 — паровой нагреватель.

которой уходит отпаренный фтористый водород, а с низа — пропан со следами изобутана.

Для более полного возврата катализатора предусмотрена также регенерация (в отдельном блоке) части кислотного слоя из отстойника. Алкилат с низа колонны 4 после охлаждения проходит через бокситные колонны, где освобождается от остатка фтористых соединений. В результате хорошей регенерации расход катализатора не превышает 1 кг на 1 т алкилата.

Применение фтористоводородного катализатора вследствие его токсичности и значительной летучести требует соблюдения строгих мер предосторожности. Осуществляется непрерывный автоматический контроль за точками возможной утечки фтористого водорода: в потоках воды, охлаждающей реакторы и конденсаторы, в холодильниках кислоты и др. Зона, где размещены кислотные насосы и аппараты, содержащие кислоту, считается опасной, и в нее можно входить только в специальных кислотоупорных костюмах и масках. Большое внимание уделяется подбору материалов и конструкций аппаратуры, оборудования и трубопроводов. Применяют специальные прокладочные материалы из стойких к HF ве-

ществ — фторорганических пластмасс. В местах наибольшей коррозии используют монель-металл*, а основную аппаратуру изготовляют из углеродистой стали.

На нефтеперерабатывающих заводах США преобладает серно-кислотное алкилирование, однако к началу 1977 г. доля фтористоводородного алкилирования достигала ** уже 40% от общего (по сырью) против 30,6% в 1970 г. Относительно более быстрый рост мощностей установок алкилирования с фтористым водородом объясняется совершенствованием схемы процесса. Например, на некоторых установках, где в качестве олефинов используют только бутилены, из схемы исключены колонны отпарки HF и пропана, а отгон изобутановой колонны непосредственно возвращают в процесс. Описаны установки, где смешение сырья с кислотой осуществляют в стояке (вертикальные трубы большого диаметра, соединяющие выходные штуцеры кислотных охладителей с входным штуцером реактора). При этом сами реакторы лишены перемешивающих устройств, что устраняет разрушение аппарата от коррозирующего действия фтористого водорода.

Увеличение ресурсов сырья для алкилирования. Ресурсы сырья для алкилирования ограничены. Изобутан содержится в значительной концентрации лишь в газах каталитического крекинга и гидрокрекинга; он может быть выделен также из попутного газа. Бутилены содержатся в газах каталитического, термического крекинга и коксования и отсутствуют в газах, получаемых при гидрогенизационных процессах.

Ресурсы изобутана можно увеличить путем изомеризации *n*-бутана на катализаторах, родственных катализаторам изомеризации углеводородов C_5 — C_6 . Установка изомеризации *n*-бутана может быть скомбинирована с установкой алкилирования — с общей изобутановой колонной.

Для расширения ресурсов олефинов в процесс алкилирования вовлекают пропиленовую фракцию или подвергают дегидрированию *n*-бутан. Однако, с одной стороны, алкилат на основе пропилена или смеси его с бутиленами имеет более низкое октановое число: при использовании только пропилена — примерно на 5 единиц. С другой стороны, пропилен является ценным нефтехимическим сырьем, а дегидрирование *n*-бутана чаще проводят с целью получения бутадиена — сырья для производства синтетического каучука. Возможно, что ресурсы олефинов C_3 — C_4 увеличатся за счет возрастающей тенденции к утяжелению сырья пиролиза и ужесточению режима установок каталитического крекинга.

* Монель-металл состоит в основном из никеля ($\approx 65\%$) и меди ($\approx 30\%$) и содержит по 3—3,5% марганца и железа и 1—1,5% кремния.

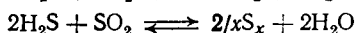
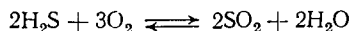
** Данные Л. Р. Алунда.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДА, СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ЗАВОДСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ

Углеводородные газы заводов, перерабатывающих сернистые нефть, содержат сероводород. Часть этого сероводорода образуется при термической или термокаталитической деструкции наименее стабильных сернистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье, при его термическом и каталитическом крекинге и коксовании. В этом случае сера, содержавшаяся в сырье, распределяется между продуктами процесса. При гидрогенизационных процессах происходит более глубокое разрушение сернистых соединений: большая часть их превращается в сероводород и концентрируется в газе.

В табл. 44 представлены примерный выход сухого газа и содержание сероводорода в нем при основных деструктивных процессах переработки нефтяного сырья. Видно, что только одна установка гидрокрекинга мазута высокосернистой нефти мощностью 1 млн. т в год даст от 2200 до 7700 т сероводорода в год.

Сероводород, получаемый с технологических установок, обычно используют на НПЗ для производства серы, а иногда — для производства серной кислоты. Наиболее распространенным промышленным методом получения серы на основе заводских и природных газов является процесс Клауса, осуществляемый в две ступени*:



Первая реакция идет без катализатора — сероводород сжигают при недостатке воздуха (во избежание дальнейшего окисления SO_2 в SO_3). Объем воздуха, поступающего в зону горения, должен быть строго дозирован, чтобы обеспечить для второй ступени процесса требуемое соотношение SO_2 и H_2S . Температура в печи для сжигания H_2S в зависимости от концентрации H_2S и углеводородов в газе составляет 1100—1300 °С. Печь обычно представляет собой цилиндрический горизонтальный аппарат. Так, на установке, рассчитанной на получение ≈ 145 т серы в сутки**, печь-реактор имела диаметр 3,66 м и длину 10,7 м. Горелки для газа смонтированы по длине печи или на одном из торцов. По оси печи размещена горизонтальная решетчатая перевальная стенка для лучшего перемешивания газа.

Образование серы начинается уже в первом реакторе. Реакция второй ступени протекает над катализатором — оксидом алюминия. Схема установки представлена на рис. 113. Горячие газы из печи-реактора 1 проходят котел-утилизатор 3, где они охлаждаются.

* В продуктах второй ступени сера может присутствовать в любой модификации (S_2 , S_6 , S_8), поэтому в уравнении сера дана с индексом «х».

** Данные Дж. У. Эстепа и др.

пени (реакторы 5 и 8). Температура на входе в реактор 5 около 340 °С, в реактор 8 около 265 °С; подъем температуры в каждом реакторе составляет примерно 40 °С; объемная скорость подачи газа на катализатор $\approx 850 \text{ ч}^{-1}$.

Горячие газы после реактора 5 проходят водяной экономайзер 6 и скруббер 7 с насадкой, где происходят дальнейшее охлаждение газов и отделение их от сконденсировавшейся серы, которая в виде расплава стекает с низа скруббера в сборник 10. Газы из скруббера 7 вновь подогреваются в подогревателе 4 и аналогичным путем проходят реактор 8 и скруббер 9, откуда жидкую серу сливают также в сборник 10. Оба скруббера орошаются расплавленной серой.

Содержание сероводорода в исходном газе составляет 75—90%, остальное — CO_2 и следы углеводородов. Наличие углеводородов в кислом газе увеличивает расход воздуха. Полнота извлечения серы 92—95%; разработанная система дополнительной очистки остаточного газа позволила повысить степень извлечения до 98—99%.

Получаемая сера имеет высокую степень чистоты. Большую часть ее расходуют для производства серной кислоты. Если для этой цели использовать в качестве исходного сырья не серу, а непосредственно сероводород, это обходится дороже. Кроме того, серу легко транспортировать к местам производства серной кислоты, которые могут не совпадать с районами расположения НПЗ. Серу используют также в резиновой промышленности, медицине, для производства сероуглерода и в других отраслях народного хозяйства.

ЗАВОДЫ ТОПЛИВНОГО И КОМПЛЕКСНОГО ПРОФИЛЯ

ПОТОЧНЫЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ ПО ТОПЛИВНОМУ И КОМПЛЕКСНОМУ ВАРИАНТАМ

Современные нефтеперерабатывающие заводы должны отвечать следующим требованиям:

- 1) обладать высокой пропускной способностью и минимальным числом единичных технологических установок с использованием комбинированных систем;
- 2) осуществлять комплексную переработку нефти с минимальной долей отходов;
- 3) обеспечивать высокое качество получаемых продуктов при максимальной рентабельности;
- 4) использовать безотходную технологию с учетом экологических требований.

На ряде отечественных заводов успешно эксплуатируются установки первичной перегонки нефти проектной мощностью 6 млн. т в год (фактически до 9 млн. т в год). Разработаны проекты перспективных установок первичной перегонки мощностью 12 млн. т нефти в год, каталитического риформинга бензина мощностью 2 млн. т в год, гидроочистки дизельного топлива мощностью 4 млн. т в год и др. В VIII и IX пятилетках сооружение укрупненных установок на действующих и новых заводах позволило снизить удельные капитальные затраты (на 1 т нефти) на 20—30%. Помимо капитальных затрат снижаются удельные эксплуатационные расходы и себестоимость продукции.

Значительное повышение эффективности переработки нефти дает использование комбинированных установок, работающих по «жестким связям». В этом случае дистиллятное или остаточное сырье вторичного процесса (каталитический крекинг, коксование) поступает в виде горячего потока непосредственно с установки, подготавливающей это сырье (АТ, АВТ).

На случай останковки какого-либо звена «цепочки», составляющей комбинированную систему, предусмотрен небольшой парк промежуточных резервуаров. Если имеется несколько комбинированных блоков, «жесткие связи» могут быть предусмотрены не только внутри каждой системы, но и между блоками. Например, на одном из новых заводов Казахстана запроектировано два комбинированных комплекса типа ЛК-бу, включающих первичную перегонку нефти, каталитический риформинг бензина, гидроочистку дизельного топлива и керосина, газодифракционирование*.

* Труды БашНИИ НП, 1973, вып. XII, с. 185—191.

Углубление переработки нефти проводят на трех других комбинированных установках. На одной осуществляют вакуумную перегонку полученного мазута, а отгон направляют на каталитический крекинг с последующей гидроочисткой получаемого бензина, глубокой гидроочисткой бензина коксования, поступающего с соседнего блока, совместной очисткой от серы и фракционированием непредельных газов (каталитического крекинга и коксования). На второй комбинированной установке также имеется вакуумная перегонка мазута с направлением отгона на гидрокрекинг; в этот же блок входит производство водорода. Наконец, третий комбинированный блок включает замедленное коксование в сочетании с обессериванием кокса, карбамидную депарафинизацию дизельного топлива, экстракцию ароматических углеводородов из катализата риформинга, изомеризацию *n*-пентана, сернокислотное алкилирование, производство серы и получение битумов. Подобные комбинированные установки сооружены и эксплуатируются на ряде нефтеперерабатывающих заводов Советского Союза.

Комбинированная система ГК-3 состоит из установок первичной перегонки нефти, вторичной перегонки бензина, вакуумной перегонки мазута, каталитического крекинга вакуумного газойля и легкого термического крекинга гудрона. Об экономической эффективности комбинированных установок говорят следующие цифры. Сооружение двух систем ЛК-6у взамен комплекса соответствующих установок меньшей мощности старого типа уменьшает число технологических установок с 22 до 8, затраты металла на 30 тыс. т, территорию завода в 1,9 раза, капитальные затраты на 89 млн. руб. в год и эксплуатационные расходы на 15,3 млн. руб. в год (с учетом значительного упрощения общезаводского хозяйства)*.

Строительство заводов большой мощности имеет и то преимущество, что только при значительных объемах перерабатываемой нефти становится экономичным использование некоторых ценных продуктов, которые на заводах средней мощности часто используют не по назначению из-за их малых количеств. Например, тяжелый газойль каталитического крекинга присоединяют к котельному топливу, хотя газойль является хорошим сырьем для получения технического углерода; тяжелый алкилат, содержащий набор утяжеленных изопарафинов, смешивают с дизельным топливом и т. д.

Убедительным примером, правда относящимся к нефтехимии, являются результаты, полученные при укрупнении установок пиролиза. При мощности этих установок 300 и 600 тыс. т в год по этилену становится экономически выгодным выделять и перерабаты-

* Данные П. С. Дейнеко.

вать не только пропилен и бутadiен, но и ацетилен, циклопентадиен, нафталин и прочие ценные продукты.

Использование комбинированных установок в значительной мере способствует охране окружающей среды. Сокращается территория завода за счет устранения части коммуникаций и сокращения резервуарного парка, экономии топлива, уменьшения объема оборотной воды. В связи с этим уменьшается выделение в атмосферу продуктов сгорания углеводородных паров и газов.

Большинство крупных НПЗ в той или другой форме связано с нефтехимическими процессами. Эта связь иногда основана на том, что сырье для нефтехимического синтеза получается в качестве побочного продукта; например, при депарафинизации дизельных фракций с целью снижения их температуры застывания одновременно получают мягкие парафины — ценное сырье для производства белково-витаминных концентратов (БВК) или синтетических жирных спиртов (СЖС). В других случаях сырье для нефтехимии является целевым продуктом: например, на заводах большой мощности со значительными ресурсами бензиновых фракций предусмотрен риформинг фракции 140—180 °С с целью получения высокооктанового бензина, а фракцию 62—140 °С подвергают риформингу для получения ароматических углеводородов C_6 — C_8 . Обычно на этом же НПЗ бывает организован и сложный комплекс разделения изомеров ксилола четкой ректификацией, фракционной кристаллизацией или адсорбцией на цеолитах. Однако последующие синтезы с использованием полученных чистых ароматических углеводородов (например, на основе ксилолов — производство фталевого ангидрида, терефталевой кислоты и далее волокон, смол и т. д.) чаще ведут на отдельном химическом предприятии.

При выборе поточной схемы завода, определяющей его структуру, т. е. входящие в его состав технологические установки, учитывают целый ряд факторов. Основные из них следующие:

1) потребность в тех или иных нефтепродуктах в крупных районах их потребления; в настоящее время районы сооружения отечественных НПЗ соответствуют районам максимального потребления нефтепродуктов, что сокращает расходы на их транспортирование;

2) оптимальное соотношение производимых нефтепродуктов — бензина, реактивного, дизельного и котельного топлива;

3) потребность нефтехимической промышленности в отдельных видах сырья или полупродуктов;

4) наличие или отсутствие других доступных энергетических ресурсов, позволяющих обеспечить минимальное использование нефти в качестве котельного топлива;

5) качество перерабатываемой нефти, обуславливающее долю гидрогенизационных процессов, возможность производства битумов и т. д.;

6) гибкость отдельных процессов, позволяющая при необходимости изменять ассортимент получаемых продуктов.

Поточные схемы заводов топливного профиля обычно характеризуют по глубине переработки нефти (т. е. по отбору светлых нефтепродуктов): с неглубокой и глубокой переработкой. В связи с развитием процессов получения сырья для нефтехимии поточные

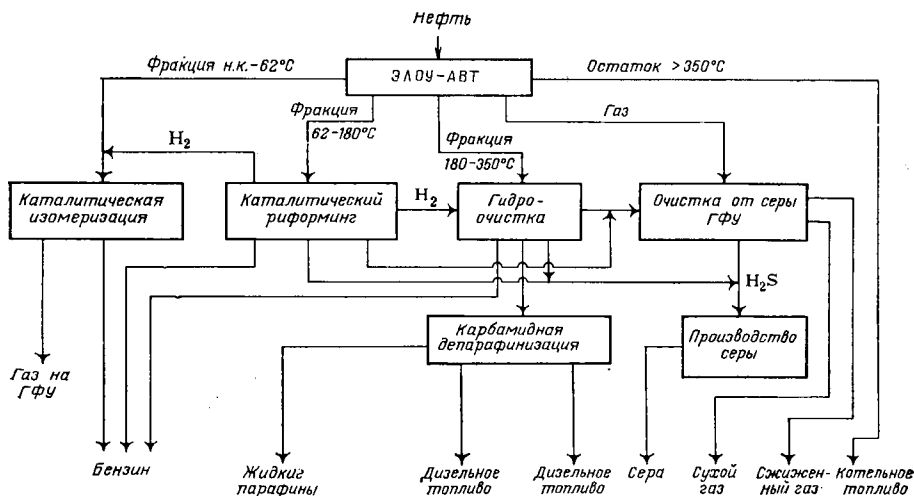


Рис. 114. Поточная схема неглубокой переработки сернистой нефти.

схемы глубокой переработки нефти все с большим основанием заслуживают названия комплексных.

При неглубокой переработке нефти наряду со светлыми нефтепродуктами получают и значительный выход остатка — котельного топлива. При этом в поточную схему завода включено относительно небольшое число установок: прямой перегонки нефти, каталитического риформинга бензиновой фракции, гидроочистки на основе водорода, получаемого на установке риформинга. Подобные схемы НПЗ свойственны тем странам или районам, где высок спрос на котельное топливо. Например, в 1970 г. во Франции был введен в эксплуатацию новый завод, включающий только установки каталитического риформинга и гидроочистки, а также установки для получения битумов, сжиженных газов и серы.

Уже в 1977 г., когда наблюдалась общая тенденция к углублению переработки нефти, отмечалось, что в странах Западной Европы нефть преимущественно используют для получения котельного топлива, а не бензина, выход которого составляет всего 15% (на нефть) по сравнению с 50% в США*.

* Sebulsky R. T. — Oil a. Gas J., 1977, v. 75, № 35, p. 420, 422.

Наиболее типичная схема неглубокой переработки сернистой нефти представлена на рис. 114. Нефть поступает на обессоливание и затем на атмосферную перегонку. При этом от нефти отгоняют легкий бензин (до 62°C), который после изомеризации используют при компаундировании товарного бензина; фракцию $62\text{—}180^{\circ}\text{C}$, поступающую на каталитический риформинг; фракцию дизельного топлива ($180\text{—}350^{\circ}\text{C}$). Остаток (мазут выше 350°C) является котельным топливом. Предусмотрены гидроочистка и депарафинизация (карбамидная или адсорбционная) фракции дизельного топлива для его облагораживания и снижения температуры застывания.

Газы прямой перегонки нефти, риформинга, изомеризации и гидроочистки направляют на очистку от серы и фракционирование. С установки ГФУ выводят сжиженный ($\text{C}_3\text{—C}_4$) и сухой ($\text{C}_1\text{—C}_2$) газы. Сжиженный газ может служить бытовым или автомобильным топливом, сухой газ — технологическое топливо.

Сероводород, выделенный при гидроочистке сырья риформинга и фракции дизельного топлива, направляют на производство серы. Товарный бензин получают компаундированием бензина риформинга, изомеризата и небольшого количества бензина, образующегося при гидроочистке дизельного топлива.

Наличие установки депарафинизации позволяет получать зимнее и летнее дизельное топливо; последнее отбирают сразу после гидроочистки (минуя депарафинизацию) либо получают частичным компаундированием с зимним дизельным топливом. Наряду с дизельным топливом на этой установке получают жидкие парафины — сырье для нефтехимического синтеза.

Характерной особенностью схемы является высокий выход мазута; поскольку нефть сернистая, мазут содержит $\approx 3\%$ серы, т. е. его сжигание сопровождается отравлением атмосферы.

Для современных заводов более типична глубокая переработка нефти. При современном уровне технологии переработки нефть является слишком ценным сырьем, чтобы сжигать значительную ее часть в топках котельных установок. На XXV съезде КПСС Л. И. Брежнев отметил: «...Увеличение производства сырой нефти мало что дает, если значительная ее часть будет сжигаться в виде мазута вместо того, чтобы использоваться для получения более ценных видов топлив, продуктов нефтехимии, для увеличения экспортных ресурсов». Проекты новых нефтеперерабатывающих заводов и реконструкция существующих ориентированы на глубокую переработку нефти по комплексным схемам, предусматривающим получение как топлив, так и сырья для нефтехимии.

Главным процессом в схемах глубокой переработки нефти является уже не атмосферная, а атмосферно-вакуумная перегонка нефти, т. е. отбор от нефти всех фракций, выкипающих не ниже, чем до 500°C . Совершенствование работы вакуумной ступени

перегонки, а также использование в некоторых случаях вакуумной перегонки с деструкцией (см. рис. 16, стр. 82) позволяет довести глубину отбора дистиллятов от нефти до 80—87%.

Варианты поточных схем глубокой комплексной переработки нефти довольно разнообразны и зависят от перечисленных выше факторов, среди которых значительную роль играет качество исходной нефти. Доля сернистых и высокосернистых нефтей в нефтях Советского Союза весьма значительна, и ожидается, что она возрастет с 75% в 1975 г. до 80—82% в 1980 г.* Это осложняет схемы ее переработки широким применением гидроочистки, а также деасфальтизации, поскольку все сернистые, а особенно высокосернистые нефти содержат повышенное количество асфальто-смолистых веществ.

На рис. 115 представлен один из вариантов схемы глубокой переработки сернистой нефти типа самотлорской**. Нефть поступает на установку ЭЛОУ-АТ. Бензиновую фракцию н. к. — 180 °С разделяют вторичной перегонкой на более узкие. Легкий бензин (н. к. — 62 °С) подвергают изомеризации, а изомеризат смешивают с бензином риформинга. Фракция 62—140 °С идет на риформинг для получения ароматических углеводородов. Фракция 140—180 °С поступает частично на риформинг для получения высокооктанового бензина, а частично используется как компонент авиационного керосина, который вместе с фракцией 180—240 °С подвергают гидроочистке. Фракция дизельного топлива (240—350 °С) также проходит гидроочистку, после чего полностью или частично идет на депарафинизацию для получения зимнего дизельного топлива. Из катализата, полученного при риформинге фракции 62—140 °С, экстрагируют ароматические углеводороды C_6 — C_8 , которые затем разделяют перегонкой, а фракцию C_8 — четкой ректификацией в сочетании с адсорбцией. Рафинат (остаток после выделения экстракта) может явиться сырьем пиролиза.

Мазут, поступающий на вакуумную перегонку, перерабатывают по двум направлениям: получаемая после вакуумной перегонки фракция 350—500 °С (или выше) частично идет на каталитический крекинг, а частично на гидрокрекинг. Последнее оправдано в том случае, если требуется увеличить ресурсы реактивного топлива, которое получается при гидрокрекинге достаточно стабильным.

Гудрон частично используют для получения битума, а основное количество направляют на коксование. Бензин коксования подвергают глубокой гидроочистке, поскольку он обладает повышенным содержанием непредельных углеводородов и серы; после этого его направляют на риформинг, так как октановое число его невысоко.

* Федоров В. С. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1977, № 10, с. 1—11.

** Здесь не приведены схемы топливно-масляных вариантов переработки нефти, так как они рассматриваются в III части курса «Технология переработки нефти и газа».

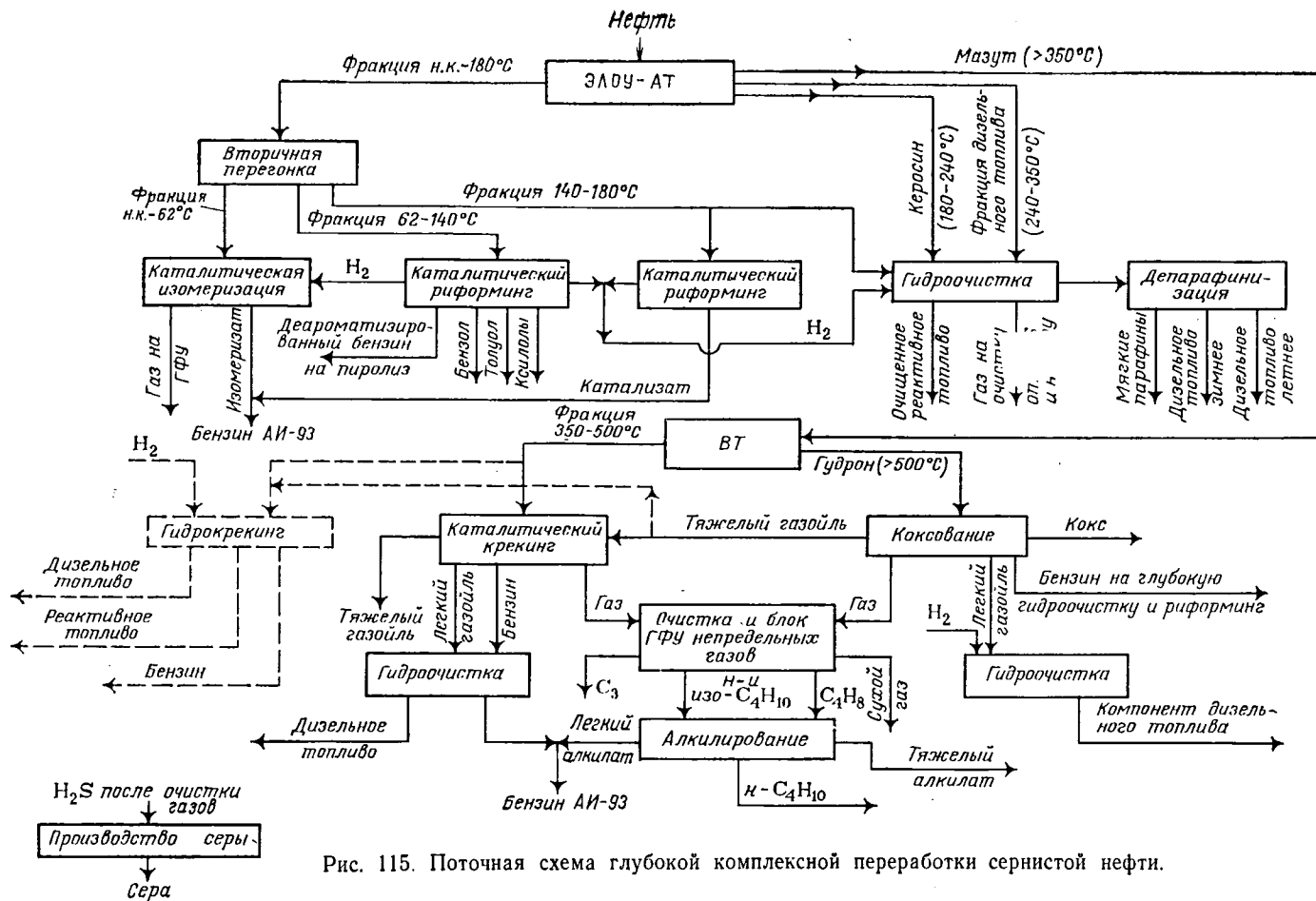


Рис. 115. Поточная схема глубокой комплексной переработки сернистой нефти.

Легкий газойль коксования после гидроочистки используют как компонент дизельного топлива. Тяжелый газойль коксования может служить компонентом сырья каталитического крекинга или гидрокрекинга, но последнее предпочтительнее, так как содержание серы в этом газойле больше, чем в прямомгонном.

Бензин каталитического крекинга тоже проходит гидроочистку. Легкий газойль каталитического крекинга при наличии цеолитового катализатора сильно ароматизирован, и его нужно или подвергать глубокой гидроочистке или использовать как сырье для гидродеалкилирования (с целью получения нафталина). Что касается тяжелого газойля, если содержание серы позволяет, он может быть использован как исходное сырье для получения технического углерода. При гидрокрекинге в зависимости от заданной глубины процесса и расхода водорода в том или другом соотношении получают бензин, фракции реактивного и дизельного топлива.

Углеводородные газы всех процессов проходят очистку от H_2S , но не в смеси: непредельные газы коксования и каталитического крекинга разделяют на компоненты на блоке ГФУ непредельных газов, а газы риформинга, изомеризации, гидроочистки и гидрокрекинга — на блоке предельных газов. Фракция C_4 с обоих блоков служит сырьем на установке алкилирования; фракцию C_3 предельных газов можно применять как сжиженный газ или направлять на пиролиз; фракцию C_3 непредельных газов можно использовать для нефтехимических целей (получение полипропилена, кумола). Сероводород, выделенный из газов, направляют на производство серы.

Наличие гидрокрекинга и широкое использование гидроочистки потребует, очевидно, дополнительного количества водорода (помимо водорода риформинга); его можно получить конверсией части сухого газа (метан). Остальной сухой газ используют как технологическое топливо.

На основе подобной схемы можно получить ассортимент топлив высокого качества: автомобильные бензины с октановым числом не ниже 93 (исследовательский метод); малосернистое дизельное топливо (0,2% серы), в том числе зимнее; котельное топливо с содержанием серы не выше 2%. Последняя цифра все же высока, что является недостатком рассмотренного варианта.

В нефтепереработке преобладают каталитические процессы, поэтому решающую роль в повышении эффективности производства и качества получаемых нефтепродуктов играет совершенствование катализаторов — повышение их активности и селективности, снижение расхода. На примере катализаторов риформинга видно, какие результаты дал переход от оксидного молибденового катализатора, мало воздействующего на парафиновую часть сырья и из-за малой селективности вынужденного подвергаться регенера-

ции через каждые 6—8 ч, к современным полиметаллическим катализаторам, позволяющим даже на основе парафинистого сырья получать бензин с октановым числом до 100 (исследовательский метод).

Из-за недостаточно высокой активности многих используемых катализаторов необходимо осуществлять соответствующие процессы при высоких температурах и давлениях, что увеличивает энергетические затраты на нефтеперерабатывающих установках. Сейчас уже установлена принципиальная возможность создания новых катализаторов, в 2—10 раз превосходящих современные*.

Значительную роль в совершенствовании технологии переработки нефти должен сыграть принцип подбора сырья для того или другого процесса.

Первым вопросом рассматриваемой проблемы является сортировка нефтей. В БашНИИ НП (А. С. Эйгенсон с сотр.) на примере сернистых и высокосернистых нефтей Урала и Поволжья была показана необходимость дополнительной классификации нефтей по относительному содержанию серы в бензине, в нефти, а также во фракциях 150—200 и 200—250 °С. Две последние фракции отвечают тем областям, где крутизна кривой «т. кип. — % S», наиболее заметно различается для разных нефтей (рис. 116). Был принят показатель, названный фактором распределения серы: $b = S_6/S_n$ (отношение содержания серы в бензине и в нефти).

Основные выводы авторов исходили из существования нефтей двух групп. Отличительные признаки этих нефтей следующие:

1) относительно малосернистые бензины, быстрое нарастание серы во фракции 100—250 °С, отсутствие растворенного сероводорода, светлые нефтепродукты бедны меркаптанами (арланская нефть угленосной свиты, туймазинская нефть);

2) высокосернистые бензины и плавное нарастание серы во всем диапазоне температур кипения фракций; в бензинах и легком керосине преобладает меркаптановая сера, нефть всегда содержит H_2S (тереклинская нефть).

Отсюда очевидна необходимость отдельной переработки таких нефтей, так как для нефтей второй группы требуются более строгие мероприятия по защите от коррозии, а содержание меркаптановой серы в дистиллятах нефтей первой и второй групп может различаться в несколько раз.

Пример несовместимости в определенных условиях смолисто-асфальтеновых и парафиновых компонентов нефти был установлен при освоении установки замедленного коксования, работающей на мангышлакском высокопарафинистом сырье**. Нагрев такого

* Данные И. В. Калечица.

** Данные З. И. Сюняева.

сырья в печи вызвал осаждение асфальтенов на стенках труб и быстрое их закоксовывание.

На ряде зарубежных заводов, в основном западноевропейских, перерабатывающих нефти Среднего Востока и Африки, практикуется раздельная переработка нефтей различного происхождения, сернистых и малосернистых. В некоторых случаях это обусловлено необходимостью получать реактивное топливо с ограниченным содержанием ароматических углеводородов.

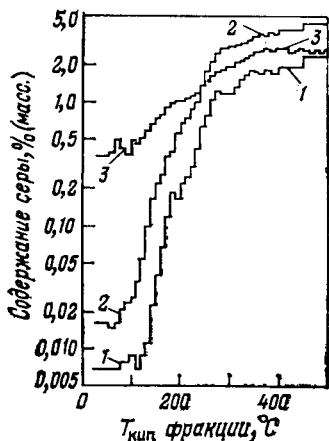


Рис. 116. Распределение серы по 10-градусным фракциям различных нефтей:

1 — туймазинская; 2 — арланская угленосной свиты; 3 — тереклинская.

Можно назвать ряд примеров селективного подбора и подготовки сырья на современных установках НПЗ. Так, если ранее коксование расценивали как один из самых «неприхотливых» процессов и в сырье коксования сбрасывали все остатки, в соотношении, определяемом их балансовыми выходами, то в настоящее время в практику коксования вошло получение «обычного» кокса на основе традиционного остаточного сырья и «премиального», или «игольчатого» кокса, предназначенного для изготовления электродов для современных мощных сталеплавильных печей. Поскольку игольчатый кокс можно получить только из вторичного дистиллятного сырья (дистилляты каталитического

крекинга, коксования), необходимость его производства может существенно повлиять на профиль завода.

Технологический режим работы установок каталитического риформинга зависит от группового химического состава сырья. Неравномерное распределение катализатора по реакторам учитывает практически полное первоочередное дегидрирование наftenов и последующий, менее селективный процесс ароматизации. Это же обстоятельство учитывается и применяемой иногда разной кратностью циркуляции водородсодержащего газа: меньшей в первых реакторах и повышенной в последующих.

В ряде случаев, однако, вопросы подбора сырья, имеющего оптимальный для данного процесса состав, еще не решены. В частности, противоречивы данные о целесообразности непосредственного риформинга бензина, содержащего повышенное количество ароматических углеводородов, без их предварительной экстракции.

Представляет интерес предложение подвергать деароматизации дизельные фракции сернистых нефтей. Так, из дистиллята 200—

350 °С высокосернистой арланской нефти можно выделить экстракцией 30—35% ароматизированной фракции, содержащей $\approx 6\%$ серы; остальные фракции не нуждаются в обессеривании, так как содержат всего 0,2% серы. При этом гидроочистке подвергают только экстракт, т. е. объем гидроочистки снижается втрое, а объем депарафинизации на 30—35%. Качество парафинов, выделенных из деароматизированного сырья, повышается. Расход водорода, естественно, при этом не изменяется.

За счет подобного же облагораживания сырья каталитического крекинга (путем извлечения большей части средних и тяжелых ароматических углеводородов фенольной очисткой) выход бензина из деароматизированного сырья увеличился на 7,3%; в положительную сторону изменился его химический и фракционный состав (по выходу легких изопарафинов). Исключительно неблагоприятное влияние полициклических ароматических углеводородов на цеолит-содержащие катализаторы может сделать этот вариант подготовки сырья оправданным.

Подобное «исправление» углеводородного состава сырья проводится пока в ограниченном масштабе. Причины этого, во-первых, уменьшение ресурсов сырья для целевого процесса и, во-вторых, получение побочного продукта, который может не найти квалифицированного применения. Первый фактор можно компенсировать повышением выхода целевого продукта и его качества. Второй фактор определяется потребностью нефтепереработки или нефтехимии в побочном продукте, выделенном из сырья. Так, в приведенном выше примере облагораживания сырья каталитического крекинга выделенные из него тяжелые ароматические углеводороды можно в настоящее время использовать в качестве компонента сажевого сырья, тогда как ранее они явились бы в лучшем случае компонентом котельного топлива.

Характерная особенность развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности — то, что основная доля абсолютного прироста производства получена преимущественно за счет реконструкции и расширения действующих предприятий, их технического перевооружения и интенсификации производственных процессов.

Совершенствование технологии комплексной переработки нефти сопровождается мероприятиями в области охраны окружающей среды. По данным Первой Всесоюзной конференции по научно-техническим основам создания безотходного производства, одной из важнейших работ в этом направлении является уменьшение потребления свежей воды и отведения загрязненных сточных вод при максимальной доле оборотной воды. На нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах средний процент оборотной воды достиг 89,5%, а на наиболее крупных современных заводах 96—97%. Абсолютный расход оборотной воды резко сократился за

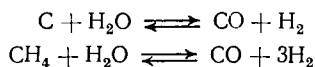
счет широкого использования воздушных холодильников, сокращения количества сточных вод, содержащих H_2S , и замены барометрических конденсаторов поверхностными.

При эксплуатации автомобильного транспорта большое внимание уделяется в нашей стране и за рубежом обезвреживанию продуктов сгорания топлива. К особо вредным компонентам относятся соединения свинца, выделяющиеся при использовании этилированных бензинов. В связи с этим во всех странах с развитой автомобильной промышленностью проводятся мероприятия по снижению содержания этиловой жидкости в бензинах, причем существует тенденция к постепенному отказу от нее или к ее замене другими, безвредными антидетонаторами. В Советском Союзе применение этилированного бензина запрещено в большинстве крупных городов и в курортных зонах. Отказ от этилирования бензинов требует значительного расширения масштабов и совершенствования технологии получения высокооктановых компонентов каталитическим риформингом, изомеризацией, алкилированием.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Истощение в ряде стран нефтяных ресурсов, рост цен на нефть, а также все возрастающая роль нефти как сырья для органического синтеза заставляют обратиться к новым источникам получения моторных топлив и в первую очередь автомобильных бензинов. Этими источниками являются природный газ и уголь.

При высокотемпературной обработке водяным паром угля или метана (основной компонент природного газа) можно получить так называемый водяной газ, состоящий в основном из оксида углерода и водорода:



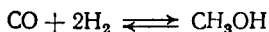
Реакции газификации обратимы и идут с поглощением тепла; с повышением температуры равновесие сдвигается в сторону образования оксида углерода и водорода. Водяной газ используют для производства водорода (см. гл. VII) и в ряде синтезов.

В 1926 г. Фишер и Тропш предложили катализаторы, позволившие получать углеводороды из водяного газа. На основе их исследований в Германии был разработан промышленный процесс получения синтетического топлива — синтина; при этом наряду с газообразными и жидкими получались и твердые углеводороды (парафин). Промышленные катализаторы представляли собой кобальт, никель и другие металлы VIII группы, осажденные на оксиде алюминия. Процесс синтеза по Фишеру — Тропшу, как и де-

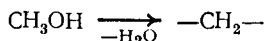
структивная гидрогенизация углей, получил большое развитие в Германии во время II мировой войны: в 1942—1944 гг. производство синтетического жидкого топлива на базе бурых и каменных углей составляло около 5 млн. т в год.

Изменяя условия синтеза на основе водяного газа, можно получить кислородсодержащие продукты, в частности спирты. Метанол и этанол тоже используют в качестве компонента автомобильных бензинов. Однако у них есть определенные недостатки: возможность расслоения с бензином, гигроскопичность, корродирующее действие, а также повышенная теплота испарения (для метанола свыше 1200 кДж/кг против ≈ 300 кДж/кг для бензина).

Успехи, достигнутые в настоящее время в производстве высокоактивных и селективных катализаторов, позволили возродить процесс получения синтетического топлива на новой основе, с получением углеводородов через стадию образования метанола. В присутствии катализатора, например медь-цинк-алюминиевого, при 250—280 °C и 4—6 МПа идет реакция

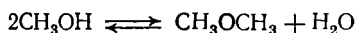


сопровождаемая выделением тепла (≈ 111 кДж на 1 моль CH_3OH). Образование углеводородов из метанола происходит посредством его дегидратации по общему уравнению:



Согласно стехиометрии, при этом образуется 44% (масс.) углеводородов и соответственно 56% (масс.) воды. Одна из модификаций этого процесса («Мобил») основана на использовании цеолитового катализатора специфической структуры, обеспечивающей минимальный выход побочных продуктов в виде более высокомолекулярных (чем присутствующих в бензине) углеводородов, что достигается подбором размера пор цеолита.

Ввиду значительного тепловыделения процесс дегидратации оформлен как двухступенчатый: примерный состав образовавшихся углеводородов следующий: 1,3% (масс.) сухого газа, 17,8% (масс.) фракции C_3 — C_4 ; 80,9% (масс.) бензина C_5 — C_{12} . Октановое число бензиновой фракции 93—96 (исследовательский метод). Температура на входе в первый реактор ≈ 320 °C, на выходе ≈ 400 °C; давление 1,3—2,5 МПа; массовая скорость подачи сырья 10 ч⁻¹. В первом реакторе на аморфном кислотном катализаторе происходит превращение метанола в диметилвый эфир и воду:



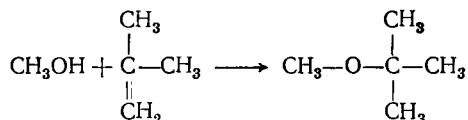
Практически равновесную смесь спирта, эфира и воды разбавляют легким углеводородным газом, выделенным из продуктов реакции, и направляют во второй реактор, где на цеолитном катализаторе происходит дальнейшая дегидратация эфиров и спиртов с образо-

ванием целевых углеводов. Температура на входе во второй реактор $\approx 340^\circ\text{C}$, на выходе 455°C ; давление 1,6—2,6 МПа; массовая скорость 1,5—5,0 ч⁻¹. Катализатор в первом реакторе дезактивируется очень медленно. Во втором реакторе на катализаторе происходит отложение кокса; регенерацию ведут как обычно, выжигая кокс воздухом при регулируемой температуре. Оба реактора — со стационарным слоем катализатора.

Помимо двухступенчатого процесса разработан одноступенчатый вариант синтеза с псевдоожженным слоем катализатора.

Ограничение в потреблении этилированных бензинов (с тенденцией к полному отказу от использования этиловой жидкости) потребовало повышения качества товарных автомобильных бензинов, в частности поисков новых высокооктановых компонентов.

Одним из таких компонентов является метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). Синтез его также основан на метаноле, который вступает в реакцию с изобутиленом:



МТБЭ имеет следующие показатели: $\rho_4^{20} = 0,7405$, т. кип. = $55,2^\circ\text{C}$, т. затв. минус $108,6^\circ\text{C}$, скрытая теплота парообразования 342 кДж/кг (81,7 ккал/кг), теплота сгорания $\approx 35\,000$ кДж/кг (≈ 8400 ккал/кг). В отличие от низкомолекулярных спиртов, метил-*трет*-бутиловый эфир практически не растворим в воде, но с бензином смешивается во всех соотношениях и обладает весьма высокими октановыми числами смешения*: 98—110 по моторному методу, 115—135 по исследовательскому.

Принципиальная схема процесса представлена на рис. 117. Реакция протекает в две ступени. Сначала смесь метанола и фракции C_4 проходит паровой подогреватель 1 и реактор 2 трубчатого типа (катализатор — кислая ионообменная смола). Процесс протекает при невысокой температуре (ниже 100°C) в жидкой фазе; при этом в реакцию вступает большая часть изобутилена, а *n*-бутилен и бутаны уходят с образующимися продуктами. Реакция завершается в аппарате 3 шахтного типа. В обоих реакторах выделяющееся тепло снимают водой, так как повышение температуры приводит к полимеризации изобутилена. В ректификационной колонне 4 отделяется отработанная фракция C_4 ; с низа уходит продукт, содержащий $\approx 60\%$ целевого продукта (МТБЭ). Для получения более чистого (98—99%-ного) МТБЭ служит колон-

* Т. е. при добавлении одного топливного компонента (в данном случае МТБЭ) к другим фактическое октановое число смеси получается выше, чем рассчитанное по правилу смешения.

на 5; с низа ее уходит товарный МТБЭ, а сверху азеотропная смесь МТБЭ и метанола, возвращаемая в реактор.

Производство топливных компонентов (синтетический бензин и МТБЭ) на основе метанола перспективно, так как водяной газ можно получать не только на основе угля и природного газа.

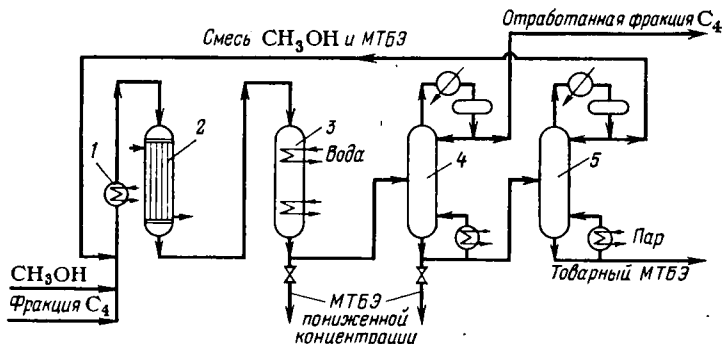


Рис. 117. Схема получения метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ):

1 — подогреватель; 2, 3 — реакторы; 4 — колонна-дебутанизатор; 5 — колонна концентрирования МТБЭ.

Например, в США и некоторых странах Западной Европы развернуты работы по газификации сельскохозяйственных отходов, древесины, водорослей и других видов биомассы. Таким образом, ресурсы исходного сырья для газификации почти неограниченны, и, кроме того, воспроизводимы.

ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ

Охране окружающей среды в последние годы уделяется исключительно большое внимание. Вопросы охраны окружающей среды в условиях нефтеперерабатывающего завода излагаются в специальных курсах, монографиях и статьях; в данной главе освещены лишь некоторые аспекты этой важной темы, относящиеся к вторичным процессам переработки нефти.

Эксплуатация современных нефтеперерабатывающих заводов, характеризующихся высокой пропускной способностью (12—18 млн. т нефти в год) и разнообразием технологических установок, требует целого комплекса мероприятий по снижению загрязнения атмосферы и сточных вод продуктами переработки нефти.

На большей части заводов перерабатывают сернистые нефти; при глубокой переработке, как правило, включающей вторичные процессы, 8—10% нефти превращается в газообразные углеводороды, которые при наличии установок гидроочистки и гидрокрекинга обогащены сероводородом. Эти газы используют для производства серы, но при их сжигании на установках Клауса некоторая

часть серы уходит в атмосферу в виде диоксида серы SO_2 . Дистиллятные продукты после гидроочистки и стабилизации практически не содержат серы, но нефтяные остатки подвергают обессериванию сравнительно редко, и, если их используют как котельное топливо, дымовые газы бывают обогащены SO_2 . Большинство продуктов вторичного происхождения (полученных из сернистых нефтей) содержат больше серы, чем соответствующие продукты прямой перегонки, так как сырьем каталитического и термического крекинга и коксования являются тяжелые дистилляты или остатки, в которых концентрируется от 40 до 70% всей серы, содержащейся в нефти. При регенерации алюмосиликатного катализатора крекинга в газах регенерации тоже содержится диоксид серы.

Следует упомянуть о факелах, в которых иногда сжигают избыток газа с установок термического крекинга. Эти газы обычно поступают на факел до очистки от сероводорода. Этот источник потерь и отравления атмосферы можно ликвидировать при организации на заводе так называемого факельного хозяйства, включающего сбор газа, его очистку от серы и последующее использование.

Если в трубчатых печах каталитического крекинга, коксования и других термических и термокаталитических процессов происходит практически полное сгорание топлива, и основную опасность представляет диоксид серы, то в продуктах сгорания, образующихся в регенераторах установок каталитического крекинга, помимо диоксида серы, как правило, присутствует оксид углерода, который приходится дожигать в котлах-утилизаторах. Лишь в последние годы начали принимать меры к полному сжиганию углерода в объеме регенератора. Паллиативной мерой является использование высоких (120—200 м) дымовых труб, что позволяет дымовым газам рассеиваться на значительном расстоянии от земли.

Снижения содержания SO_2 в дымовых газах можно достигнуть двумя путями: 1) очисткой котельного топлива от серы (гидрообессеривание) и 2) очисткой дымовых газов. О гидрообессеривании нефтяных остатков сказано в гл. VII. Для очистки дымовых газов разработан ряд методов — мокрая очистка растворами различных оксидов и солей (аммиачно-бисульфитный, магнезитовый и другие методы) и сухая очистка адсорбентами (активированным углем, оксидом меди и др.). Однако большие объемы газов, подвергаемых очистке, а также разнообразие компонентов (оксиды азота, оксид углерода, водяные пары, азот) обуславливают значительные трудности для создания достаточно экономичного метода очистки. Концентрацию оксидов азота в продуктах сгорания снижают, уменьшая коэффициент избытка воздуха, т. е. снижая содержание кислорода в зоне горения.

Остановимся еще на одном источнике загрязнения атмосферы при деструктивной переработке нефти.

Современным установкам каталитического крекинга свойственно использование микросферического катализатора. Недостаточно эффективная работа циклонов приводит к уносу наиболее мелких каталитических частиц с парами углеводородов из реактора в колонну, а с дымовыми газами — из регенератора в котел-утилизатор и дымовую трубу. Силикатная пыль может оседать на трубках котла-утилизатора и снижать коэффициент теплоотдачи, но наибольшую опасность представляет пыль при попадании с дымовыми газами в атмосферу: она оказывает сильное раздражающее действие на дыхательные органы человека, не говоря уже об экономическом ущербе от потери катализатора. Для предотвращения уноса пыли служит обычно система трехступенчатых циклонов в регенераторе, часто в сочетании с электрофильтром.

Аналогичный унос пыли, но уже коксовой, возможен из коксо-нагревателей на установках непрерывного коксования в псевдоожиженном слое кокса, однако в этом случае твердые частицы углерода будут сгорать в котле-утилизаторе (для дожигания оксида углерода), который обычно входит в состав этих установок.

Что же касается загрязнения воздуха парами углеводородов, то основным их источником является резервуарный парк; испарение происходит при наполнении и опорожнении резервуаров («большое дыхание») и через дыхательные клапаны при любом изменении температуры снаружи и внутри резервуара («малое дыхание»). Значительные потери углеводородов и за счет их испарения с поверхности ловушек и прудов, в градирнях и сооружениях, связанных с очисткой сточных вод. Не исключены потери за счет неплотностей сальников насосов, компрессоров и арматуры, в упомянутых выше факелах, через предохранительные клапаны аппаратов.

Свойственный деструктивным процессам режим высоких температур и в ряде случаев высокого давления способствует потерям углеводородов и сопутствующего им сероводорода в атмосферу. При этом потери будут в несколько раз больше, чем при низкотемпературных процессах алкилирования, газофракционирования и др.

Степень загрязнения атмосферы сероводородом и углеводородами зависит также от системы охлаждения нефтепродуктов, получаемых на установках, и от стабилизации бензиновых фракций. Естественно, что потери от испарения будут тем меньше, чем ниже температура охлаждения продукта, особенно легкого бензина. Аналогично будет влиять полнота стабилизации бензина, поскольку газ, растворенный в бензине, повышает парциальное давление углеводородных паров.

С целью снижения расхода свежей воды и сокращения объема сточных вод на НПЗ широко используют воздушные конденсаторы-холодильники, дополняемые иногда водяными холодильниками

для снижения конечной температуры нефтепродукта. Рекомендуются и еще более глубокое охлаждение; его можно достигнуть снижением температуры свежей воды, подаваемой для пополнения оборотной системы (например, использование артезианской воды).

На современных нефтеперерабатывающих заводах используют системы оборотного водоснабжения. Циркулирующая оборотная вода частично испаряется и уносится воздухом; при этом в ней возрастает концентрация солей и других вредных примесей. Чтобы восполнять потери оборотной воды и сохранять ее состав постоянным, в систему непрерывно добавляют свежую воду и частично удаляют оборотную в виде сточных вод, подвергаемых затем очистке. Система очистки представляет собой сочетание механического (отстаивание) и физико-химического процессов и завершается биохимической очисткой активным илом. Использование оборотной воды на крупных современных заводах достигает 96—97%.

Коренным решением проблемы защиты атмосферы является создание предприятий без сточных вод. На некоторых новых заводах для этого предусмотрены:

1) биохимическая очистка нефтесодержащих слабоминерализованных сточных вод с последующим фильтрованием и возвратом оборотной воды в систему;

2) упаривание высокоминерализованных сточных вод с возвратом конденсата в систему оборота или на технологические нужды;

3) использование для водоснабжения завода атмосферных осадков и биохимически очищенных коммунальных сточных вод.

Внедрение укрупненных комбинированных установок, даже работающих по принципу «гибких связей» (т. е. имеющих промежуточные емкости), значительно снижает загрязнение атмосферы углеводородами и сероводородом, сокращает расход воды и, следовательно, количество сточных вод, так как кроме уменьшения резервуарного парка уменьшается протяженность трубопроводов, сокращается число холодильников и арматуры.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. 3-е изд. М., Химия, 1979. 344 с.

Дорогощинский А. З., Лютер А. В., Вольпова Е. Г. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. М., Химия, 1970. 216 с.

Пигузова Л. И. Новые цеолитные катализаторы для получения высокооктанового бензина из метанола. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 88 с.

Соркин Я. Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. М., Химия, 1975. 296 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- АГФУ и ГФУ 282 сл., 286
Активности индекс для катализаторов 129
Алкилирование изобутана олефинами 13,
14, 17, 287 сл.
катализаторы 14, 288, 301
показатели 291
промышленные установки 292 сл., 301 сл.
реакторы (Контакты) 293 сл.
серной кислотой 289 сл.
сырье 303
фтористым водородом 301 сл.
химизм 288 сл.
- Алюмосиликатные катализаторы крекинга
12, 126 сл.
активность 127, 129, 141, 154
закоксывание 131 сл., 140
механическая прочность 132
приготовление 127
природные 126, 128
регенерационная характеристика 131
регенерация 133 сл., 157 сл.
селективность 130
синтетические 126, 128
стабильность 130
унос из реактора 323
цеолитные см. Цеолитные катализаторы
- АТ-ТКК установка 102 сл.
- Бензины синтетические 19, 318 сл.
«Бутамер»-процесс 227
- Висбрекинг (Легкий крекинг) 12, 15
промышленные процессы 81
тепловой эффект 51
- Водяной газ 318
- Газосепараторы 45, 46
Газификация твердых топлив 19
Газофракционирование 280 сл.
Газофракционирующие установки (ГФУ и
АГФУ) 282 сл., 286
- Гидрогенизационные процессы переработки
нефтяного сырья 12 сл., 232 сл.
- Гидродолота и гидрорезаки для выгрузки
кокса 91
- Гидрокрекинг нефтяного сырья 13, 18,
232 сл., 254 сл.
в псевдооживленном слое 263, 264
выход продуктов 257
дистиллятного 258 сл., 275
заводские газы 275
катализаторы 28, 255, 259
остаточного 262 сл.
промышленные установки 255
расход водорода 258
реакторы 23, 30, 265 сл.
режим 20
совмещенный с риформингом 267
состав продуктов 267 сл.
сырье 254
тепловой эффект 256
химизм 254, 255
- Гидрообессеривание нефтяных остатков 13,
232 сл., 248 сл., 322
катализаторы 249, 252 сл.
материальный баланс 252
сырье 251
- «Гидрофл»-процесс 262
- Гидроочистка нефтяных дистиллятов 13,
232 сл., 236 сл.
катализаторы 13, 233, 238, 239, 252 сл.
материальный баланс 246
основные параметры 240 сл.
основы процесса 236 сл.
промышленные установки 243 сл.
- Гидроочистка нефтяных дистиллятов
реакторы 30
режим 20
сырье 236, 247
- Гидроформинг 190, 202, 203
ГК-3/1 установки 81
Глубина процесса (превращения сырья) 23
ГФУ и АГФУ 282 сл., 286
- Деструктивная гидрогенизация 18, 234 сл.,
262
- Деструктивная перегонка 12
вакуумная мазута (ДВП) 82
- Деструктивная переработка нефти, защита
окружающей среды 321 сл.
- Деструктивные процессы переработки неф-
тяного сырья
аппаратурное оформление 28 сл.
промышленные 20 сл.
реакторы 23
рециркуляция непревращенного сырья
23 сл.
тепловые эффекты 20 сл.
- Движущийся слой твердого теплоносителя
30, 31
- Двухпечные крекинг-установки 76 сл.
«Добен» процесс 145
- Жесткости фактор при пиролизе 114
- Заводские углеводородные газы 274 сл.
гидрокрекинга 275
использование компонентов 286, 288
— сероводорода 304 сл.
источники образования 274
каталитического крекинга 305
коксования 275
осушка 278, 279
очистка от серы 279, 280
подготовка к переработке 277 сл.
разделение 280 сл.
ректификация 281
риформинга 275
термического крекинга 275
- Изомеризация легких *n*-парафинов 12, 13,
18, 226 сл.
катализаторы 13, 229
механизм 228 сл.
реакторы 30
рециркуляция сырья 24, 25
- Изориформинг 192
- Испаритель (Эвапоратор) 44
- Катализаторы
алкилирования изобутана 14, 288, 301
гидрогенизационных процессов 13
гидрокрекинга 28, 255, 259
гидрообессеривания нефтяных остатков
249 сл., 252 сл.
гидроочистки 13, 233, 238, 239, 252 сл.
изомеризации легких *n*-парафинов, 13,
229
индекс активности 129
кратность циркуляции 149, 150
крекинга см. Алюмосиликатные и Цео-
литные катализаторы платформинга
192, 204 сл.
получения водорода 270, 271
риформинга 193
риформинга 13, 191 сл., 201, 205, 214 сл.
- Каталитическая изомеризация см. Изоме-
ризация легких *n*-парафинов
- Каталитические низкотемпературные про-
цессы переработки нефти 10, 13 сл.

- Каталитический крекинг 12, 125 сл.
 аппаратура 157 сл., 164 сл., 169
 ароматических углеводородов 140
 в движущемся слое 154 сл.
 в псевдоожигенном слое 164 сл.
 время пребывания сырья в реакторе 146 сл.
 для получения авиакомпонента 182
 заводские газы 305
 загрязнение окружающей среды 322, 323
 история развития 16, 125
 катализаторы см. Аллюмосиликатные и Цеолитные катализаторы
 качество продуктов 183 сл.
 кратность циркуляции катализатора 149, 150
 материальный баланс 150 сл.
 механизм 135 сл.
 нафтен 139
 олефинов 136, 137
 основные факторы 142 сл.
 парафинов 136, 137
 промышленные процессы 142 сл., 155 сл., 164 сл.
 разделительные колонны 44 сл.
 реакторы 152 сл., 157, 161, 162, 165 сл., 179, 180
 регенераторы 159, 161, 162, 171 сл.
 режим 20
 рециркуляция непревращенного сырья 24
 с предварительной гидроочисткой сырья 181
 состав продуктов 135
 СПКК (ступенчато-противоточный) 179
 сырье 142 сл., 182
 температура в реакторе 146 сл.
 тепловой баланс реакторного блока 152 сл.
 — эффект 141, 142
 Каталитический реформинг см. Реформинг каталитический
 Каталитическое алкилирование см. Алкилирование изобутана олефинами
 Катформинг 192
 «Кипящий» слой см. Псевдоожигенный слой
 Кокс нефтяной 84, 85, 104
 выгрузка из камер 90 сл.
 прокаливание 95
 структура 98
 Коксование нефтяного сырья 11, 12, 83 сл.
 аппаратура 98 сл.
 в псевдоожигенном слое (Термоконтактный крекинг, ТКК) 96 сл., 102
 выгрузка кокса из камер 90 сл.
 выход и качество продуктов 105 сл.
 заводские газы 275
 замедленное 51, 68, 86 сл., 93 сл., 105 сл., 275
 история развития 15
 кинетика 68
 непрерывное в псевдоожигенном слое (Термоконтактный крекинг) 96 сл., 275
 периодическое в кубах 51, 84 сл.
 полунепрерывное в камерах 86 сл.
 промышленные процессы 84 сл.
 реакторы 99, 100
 совмещенное с газификацией 104
 тепловой эффект 51
 Коксовые камеры 86 сл.
 Коксовый газ 104
 куб 84
 Коксогреватели 100, 101
 Коксообразование при крекинге 60
 Комплексная переработка нефти 307 сл.
 Контактторы (Реакторы алкилирования) 293 сл.
 Корреляции индекс при пиролизе 115
 Кратность циркуляции катализатора или теплоносителя 40, 43, 149, 150
 Крекинг
 в присутствии водорода см. Гидрокрекинг
 до кокса 105, 106
 каталитический см. Каталитический крекинг
 легкий см. Висбрекинг
 парофазный 72, 73
 термический см. Термический крекинг под давлением
 термоконтактный (ТКК) 96 сл.
 Крекинг-колонны 44, 45
 Критическая скорость псевдоожигения 37 сл.
 Легкий крекинг см. Висбрекинг
 Лифт-реакторы 30, 33, 43, 169, 170
 Магнаформинг 209
 Многопечные крекинг-установки 76
 Моторное топливо синтетическое 19
 Нефтехимический синтез 18, 19, 83
 Однопечные крекинг-установки 76
 Октафайнинг 226
 Ортофлоу установка 165 сл.
 Очистка дымовых газов 322
 Парекс-процесс 224, 225
 Парофазный крекинг 72, 73
 Печи
 для пиролиза нефтяного сырья 117
 для прокаливания нефтяного кокса 95, 96
 каталитического реформинга 212 сл.
 системы «Нефтепроект» 76 сл.
 термического крекинга 76, 78 сл.
 трубчатые 28
 Пиролиз нефтяного сырья 11, 12, 108 сл.
 выход целевого продукта 27
 газообразные продукты 108
 глубина превращения сырья 24
 жидкие продукты (смола) 112 сл., 122 сл.
 индекс корреляции сырья 115
 история развития 14
 основные факторы 120
 промышленные процессы 116 сл.
 реакторы 117, 120
 режим 20
 сырье 109, 113 сл.
 тепловой эффект 51
 фактор жесткости 114
 химизм и механизм 111 сл.
 Платформинг 192, 204 сл.
 аппаратура 209 сл.
 катализаторы 192, 204 сл.
 Пневмотранспорт в псевдоожигенном слое 37 сл.
 Погоноразделительная аппаратура 44 сл.
 Полезная тепловая нагрузка печи 34
 Приведенная скорость псевдоожигения 39 сл.

Псевдоожженный («кипящий») слой твердого теплоносителя 30 сл.
гидродинамика 37 сл.
степень расширения 40

Райса механизм крекинга парафинов 52 сл.
Реакторы см. также Печи
алкилирования (Контакты) 293 сл.
гидрокрекинга 23, 30, 265 сл.
гидроочистки 30
деструктивных процессов 23
идеального вытеснения 33, 34
— перемешивания 33, 34
изомеризации 30
каталитического крекинга 152 сл., 157, 161, 162, 165 сл., 179, 180
кокования 99, 100
контактные 28 сл.
лифтного типа 30, 33, 43, 169, 170
основные параметры 34 сл.
пиролиза (Печи) 117, 120
производства водорода 271
риформинга 29, 30, 203, 210 сл., 216
с движущимся слоем 30 сл., 37 сл., 157, 216
с неподвижным слоем 28 сл., 37 сл.
с псевдоожженным слоем 30 сл., 37 сл., 164 сл.
секционированные 43, 179
термических процессов 28 сл.
термического крекинга (Печи) 76, 78 сл.
термокаталитических процессов 28 сл., 34 сл.
сформинг 192
информинг 193
циркулят (Рисайкл) 24
циркуляция непревращенного сырья 23 сл.
форминг каталитический 12, 13, 186 сл.
аппаратура 203 сл., 212 сл.
Бензинов 20
давление водорода 199 сл.
заводские газы 275
история развития 16, 17, 202
катализаторы 13, 191 сл., 201, 205, 214 сл.
материальный баланс 208
бъемная скорость подачи сырья 197 сл.
облучение водорода 269 сл.
продукты 220 сл.
промышленные процессы 202 сл.
разделение продуктов 220 сл.
реакторы 29, 30, 203, 210 сл., 216
регенерация катализатора 214 сл.
режим 20, 200, 218 сл.
сырье 194 сл.
температура 197 сл.
тепловой эффект 193, 194
химизм 187 сл.
форминг термический 15, 77

Формирование реакционных аппаратов 43
Фер-Бейкер процесс 192
Газ 19
Термические бензины 19, 318 сл.
Теплоноситель
— частицы 37, 39 сл.
— сырьевые 40
— установка 179
— индекс для катализаторов 130, 131
— твердый слой теплоносителя 30

Теплоноситель в термокаталитических процессах 28 сл.
кратность циркуляции 40
порозность слоя 36, 41 сл.
роль структуры 36
Термические процессы переработки нефтяного сырья 10 сл.
загрязнение окружающей среды 322
кинетика 61 сл.
непрерывные 61 сл.
основные факторы 70 сл.
периодические 61, 62
промышленные 70 сл., 83 сл., 108 сл.
реакторы 28 сл.
свойства продуктов 73 сл.
теоретические основы 48 сл.
тепловой эффект 61
термодинамика 48 сл.
химизм и механизм 52 сл.
Термический крекинг под давлением 11, 12, 76 сл.
ароматических углеводородов 55 сл., 67 сл.
асфальтенов 58 сл., 69
в газовой фазе 71 сл.
в жидкой фазе 73
заводские газы 275
загрязнение окружающей среды 322
история развития 15 сл.
кинетика 62 сл.
коксоотложение 70
нафтенных 54, 67
олефинов 56 сл.
основные факторы 70 сл.
парафинов 52 сл., 67
продукты 73 сл.
промышленные процессы 76 сл.
разделительные колонны 45
реакторы (Печи) 76, 78 сл.
реакции уплотнения 58 сл.
рециркуляция непревращенного сырья 24, 26, 27
сернистых соединений 58 сл., 69
сырье 70, 71, 80
тепловой эффект 51
термодинамика 48 сл.
химизм и механизм 52 сл.
Термический риформинг 76
Термокаталитические процессы переработки нефтяного сырья 10, 12 сл., 125 сл.
загрязнение окружающей среды 322
реакторы 28 сл., 34 сл.
Термоконтактный крекинг (Коксование в псевдоожженном слое, ТКК) 96 сл., 102
Термофор-процесс 155
Технологические схемы
алкилирования изобутана 298, 302
выделения этилбензола 222
газофракционирующей установки 282, 285
гидрокрекинга 260, 263
гидроочистки дизельного топлива 245
двухфазной крекинг-установки 78 сл.
деструктивной вакуумной перегонки мазута (ДВП) 82
замедленного коксования 87
изомеризации 230
каталитического крекинга 156, 171, 177, 181
непрерывного коксования 99, 102
очистки газа этаноламином 280
пиролиза бензина 118
производства водорода 272
— серы 305

Технологические схемы	Установки
прокаливания кокса 95	СПКК 179
рифформинга 206, 216	1-А 171
флексикокинга 104	1-А/1-М 171
ТКК (Коксование в псевдооживленном слое, Термоконтатный крекинг) 96 сл., 102	35-6 и 35-8 219
Топка под давлением 159, 160	35-11 206
Топливный вариант переработки нефти 308 сл.	35-11М 219
Ультераформинг 219	43-102 156, 163
«Условная» глубина превращения сырья 23 сл.	43-103 173, 177
Установки	43-107 180, 181
АГФУ и ГФУ 282 сл., 286	Фишера—Тропша синтез 19, 318
АТ-ТКК 102 сл.	Флексикокинг 104
ГК-3 308	Флюид-процесс 165
ГК-3/1 81	Характеризующий фактор сырья 268
Л-24-7 244, 245	Цеолитные катализаторы крекинга 127 сл.
Л-35-11 215	131 сл., 140 сл., 154, 169
ЛК-6у 307	Эвапоратор (Испаритель) 44

ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА СМИДОВИЧ

Технология переработки нефти и газа

Ч. 2-я. КРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ
И ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

3-е изд., пер. и доп.

Редактор *Н. И. Урывалова*

Художник *А. Я. Михайлов*

Художественный редактор *А. К. Малкин*

Технический редактор *Л. А. Леонтьева*

Корректор *Т. А. Коченова*

ИБ № 311

Сдано в наб. 31.01.80. Подп. к печ. 21.04.80. Т-07537.

Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная.

Печать высокая. Усл. печ. л. 20,50. Уч.-изд. л. 22,22. Тираж 8600 экз.

Заказ 115. Цена 1 р. Изд. № 1231.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076, Москва, ул. Стромынка, д. 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113105. Москва, Нагатинская ул., 1.