

С. А. АХМЕТОВ

**ЛЕКЦИИ ПО ТЕХНОЛОГИИ
ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ
В МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА**

Допущено учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации в качестве учебного пособия для подготовки специалистов по специальностям 130606 «Оборудование нефтегазопереработки» и 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • НЕДРА • 2007

УДК 665:63.048

ББК 35.514

A95

Рецензенты:

Академик АН РБ, доктор технических наук,

профессор Р. Н. Гимаев

Заведующий кафедрой

«Машины и аппараты химических производств,

доктор технических наук, профессор И. Р. Кузеев

С. А. Ахметов

A95 Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: Учебное пособие. — СПб.: Недра, 2007. — 312 с.

ISBN

В учебном пособии рассмотрены современное состояние и сырьевые проблемы нефтегазового комплекса России и мира; современные и перспективные требования к качеству моторного топлива; роль, значение, направления совершенствования технологических процессов; эффективные способы решения актуальных проблем углубления переработки нефти и повышения качества моторных топлив; изложены преимущественно общепризнанные представления по теории тех технологических процессов переработки нефти в моторные топлива, которые внедрены в производстве.

Учебное пособие написано по материалам лекций автора, прочитанных студентам в течение многих лет. В книге использованы сокращения терминов и слов, как это принято в энциклопедических изданиях.

Предназначено для студентов, завершающих обучение по специальности 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», 130603 «Оборудование нефтепереработки» и специализирующихся по технологии производства моторных топлив.

УДК 665:63.048

ББК 35.514

ISBN

© С. А. Ахметов, 2007

© Оформление. ООО «Дизайн-ПолиграфСервис», 2007

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Принятые сокращения.	7
Тема 1. Современное состояние нефтегазового комплекса мира и России.	15
Лекция 1. Значение нефти и газа	15
Тема 2. Характеристика нефти и ее фракций как сырья для производства моторных топлив	21
Лекция 2. Фракционный и углеводородный состав нефти и ее дистиллятных фракций	21
Лекция 3. Гетероатомные и смолисто-асфальтеновые соединения	25
Лекция 4. Классификация нефтей, процессов их переработки и товарных нефтепродуктов	32
Тема 3. Основы химмотологии моторных топлив	40
Лекция 5. Классификация тепловых двигателей и моторных топлив. Принципы работы двигателей внутреннего сгорания	40
Лекция 6. Химмотологические требования к качеству и марки авто- и авиабензинов	48
Лекция 7. Химмотологические требования к качеству и марки дизельных и реактивных топлив	56
Лекция 8. Основные требования к качеству энергетических топлив и их марки. Альтернативные моторные топлива	63
Тема 4. Теоретические основы и технология процессов первичной переработки нефти	72
Лекция 9. Подготовка нефти к переработке	72
Лекция 10. Теоретические основы процессов перегонки нефти	81
Лекция 11. Основное оборудование ректификационной колонны	91
Лекция 12. Технология атмосферной перегонки нефти	103
Лекция 13. Технология перегонки мазута (установки ЭЛОУ-АВТ-6).	111
Тема 5. Теоретические основы и технология термолитических процессов переработки нефтяного сырья	123

Лекция 15. Теоретические основы термолитических процессов	123
Лекция 16. Влияние качества сырья и технологических параметров на процесс термолитического разложения нефтяных остатков	130
Лекция 17. Технология современных термолитических процессов переработки нефтяного сырья	134
Лекция 18. Установки висбрекинга тяжелого сырья	138
Лекция 19. Технология процесса замедленного коксования	142
Тема 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ	153
Лекция 20. Общие сведения о катализе и катализаторах. Классификация катализа и каталитических процессов	153
Лекция 21. Теории гетерогенного катализа	161
Тема 7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	169
Лекция 22. Теоретические основы каталитического крекинга	169
Лекция 23. Механизм и химизм каталитического крекинга	178
Лекция 24. Основы управления процессом каталитического крекинга	184
Лекция 25. Технология каталитического крекинга	190
Лекция 26. Теоретические и технологические основы процессов алкилирования изобутана алкенами	199
Лекция 27. Теоретические и технологические основы каталитической этерификации метанола изобутиленом	209
Тема 8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ	214
Лекция 28. Теоретические основы и технология процессов паровой каталитической конверсии углеводородов для производства водорода	214

Тема 9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ.	220
Лекция 29. Классификация гидрокаталитических процессов нефтепереработки. Основа процесса каталитического риформинга220
Лекция 30. Технология каталитического риформинга .	.232
Лекция 31. Теоретические основы и технологии каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции бензинов237
Лекция 32. Теоретические основы гидрокаталитических процессов облагораживания нефтяного сырья.243
Лекция 33. Технология процессов гидрооблагораживания дистиллятных фракций252
Лекция 34. Теоретические основы каталитических процессов гидрокрекинга нефтяного сырья258
Лекция 35. Технология гидрокрекинга топливных фракций264
Лекция 36. Технология гидрокрекинга вакуумного газойля271
Тема 10. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ.	277
Лекция 37. Краткая характеристика и классификация НПЗ277
Лекция 38. Основные принципы углубления переработки нефти и блок-схемы НПЗ топливного профиля . .	.287
Лекция 39. Современные проблемы производства высококачественных моторных топлив . .	.297
Лекция 40. Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России303
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	311

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие написано по материалам лекций автора, прочитанных в течение многих лет студентам, завершающим обучение по специальности 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и специализирующимся по технологии производства моторных топлив. До этого курса студенты изучали такие учебные дисциплины, как общая, аналитическая, органическая и физическая химии, химия нефти, процессы и аппараты нефтепереработки, теоретические основы процессов переработки нефти, все три части технологии нефтепереработки, проходили общеинженерную и технологическую практики и др. Предлагаемый данный курс специализации является интегрирующей учебной дисциплиной и предназначен для более углубленного и целенаправленного изучения теории переработки нефти в моторные топлива.

Чтобы уменьшить объем, в книге использованы сокращения терминов и слов, как это принято в энциклопедических изданиях

Автор надеется, что студенты-технологи старших курсов, тем более инженеры, умеют свободно читать принципиальные технологические схемы процессов, как музыканты — ноты, для удобства чтения в них будут отсутствовать насосы, компрессоры, обвязки теплообменных аппаратов.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- max* — максимум, максимальный, максимально;
min — минимум, минимальный, минимально;
t — температура;
t_{всп} — температура вспышки;
t_{заст} — температура застывания;
t_{кк} — температура конца кипения;
t_{нк} — температура начала кипения;
АБ — автобензин;
абс. — абсолютный, абсолютно;
АВТ — атмосферно-вакуумная трубчатка;
адсорбц. — адсорбционный;
АГФУ — абсорбционно-газофракционирующая установка;
АКВ — алюмокобальтвольфрамный катализатор;
АКМ — алюмокобальтмолибденовый катализатор;
АКО — адсорбционно-контактная очистка;
АНВ — алюмоникельвольфрамный катализатор;
АНМ — алюмоникельмолибденовый катализатор;
АНКМ — алюмоникелькобальтмолибденовый катализатор;
АНМС — алюмоникелькобальтмолибденсиликатный катализатор;
АРТ — процесс термоадсорбционного облагораживания тяжелого сырья каталитического крекинга (США);
ал-е — алкилирование;
АОС — азотсодержащие гетероорганические соединения;
ар-я — ароматизация;
АТ (АП) — атмосферная трубчатка (перегонка);
баром. — барометрический;
ББФ — бутан-бутиленовая фракция;
БД — бензиновый двигатель;
БКС — барометрический конденсатор смешения;
бол-во — большинство;
БОП — безостаточная переработка;
БТ — барометрическая труба;
бывш. — бывший;
в осн. — в основном;

в ср. — среднем;
в т. ч. — в том числе;
в. п. — водяной пар;
ВБ — висбрекинг;
ВБО — висбрекинг-остаток;
в-во — вещество;
ВГ — вакуумный газойль;
в-д — водород;
ВК — вакуумная колонна;
вкл. — включая, включительно;
ВО — высокооктановый;
вост. — восточный;
ВПБ — вторичная перегонка бензина;
ВРД — воздушно-реактивный двигатель;
ВСГ — водородсодержащий газ;
ВТ (ВП) — вакуумная трубчатка (перегонка);
ВГЦ — вакуумно-гидроциркуляционный;
г. конд-т — газоконденсат;
ГВГ — глубоковакуумный газойль;
ГВП — глубоковакуумная перегонка;
ГГК — глубокий гидрокрекинг;
ГДП — гидродеафинизация;
гетерол. — гетеролитический;
гид-е — гидрирование;
гид-з — гидролиз;
гидрог-з — гидрогенолиз;
гид-т — гидрогенизат;
ГИЗ — гидроизомеризация;
ГК — гидрокрекинг;
ГКВД — глубокий крекинг вакуумных дистиллятов;
ГКО — гидрокрекинг-остаток;
ГКП — гидрокаталитические процессы;
гл. — главный;
гл. обр. — главным образом;
ГО — гидроочистка (гидрообессеривание);
гомол. — гомолитический;
ГОС — гетероорганические соединения;
гос. — государственный;
гос-во — государство;

ГПН — глубокая переработка нефти;
ГТД — газотурбинный двигатель;
ГТТ — газотурбинное топливо;
ГФУ — газофракционирующая установка;
д. н. п. — давление насыщенных паров;
ДА — деасфальтизация;
давл. — давление;
ДВС — двигатель внутреннего сгорания;
ДД — дизельный двигатель;
деметал. — деметаллизация;
десорбц. — десорбционный;
деэ-р — деэмульгатор;
дистил. — дистиллятный;
ДМЭ — диметиловый эфир;
доп. — дополнительный;
ДП — депарафинизация;
др. — другой;
ДС — детонационная стойкость;
ДТ — дизельное топливо;
ДЭГ — диэтиленгликоль;
ед. — единица;
ж. д. — железная дорога;
ж.-д. — железнодорожный;
жид-сть — жидкость;
зап. — западный;
ЗК — замедленное коксование;
знач. — значительный, значительно;
ИЗ — изомеризация;
из-т — изомеризат;
индивид. — индивидуальный;
иссл. — исследование;
ист. — исторический;
ИТК — истинная температура кипения;
к. к. — конец кипения;
кап. — капитальный;
катал. — каталитический;
кат-з — катализ;
кат-р — катализатор;
кат-т — катализат;

кач-во — качество;
КВСС — конденсационно-вакуумсоздающая система;
КГДП — каталитическая гидродепарафинизация;
КИЗ — каталитическая изомеризация;
КК — каталитический крекинг;
ККМС — каталитический крекинг миллисекундный;
КО — крекинг-остаток;
кол-во — количество;
комб. — комбинированный;
конд-т — конденсат;
КОС — кислородсодержащие ГОС;
коэф. — коэффициент;
КП — каталитические процессы;
КПД — коэффициент полезного действия;
КР — каталитический риформинг;
кр-г — крекинг;
к-рый — который;
КТ — котельное топливо;
к-та — кислота;
к-тный — кислотный;
КУ — контактное устройство;
лаб. — лабораторный;
ЛГ — легкий газойль;
ЛГК — легкий гидрокрекинг;
легк. — легкий;
лимит. — лимитирующий;
мат. — материальный;
мат-л — материал;
матем. — математический;
метал. — металлический;
мех. — механический;
мир. — мировой;
ММ — молярная масса;
мн. — многие, много;
м-ние — месторождение;
мол. м. — молекулярная масса;
МОС — металлоорганические соединения;
мощн. — мощность;
МТ — моторные топлива;

МТБЭ — метилтретбутиловый эфир;
МЭА — моноэтаноламин;
н. к. — начало кипения;
наиб. — наибольший, наиболее;
наим. — наименьший, наименее;
напр. — например;
наст. — настоящий;
науч. — научный;
НГК — нефтегазовый комплекс;
НГП — неглубокая переработка;
нек-рый — некоторый;
нефт. — нефтяной;
нефтеперераб. — нефтепереработка, нефтеперерабатывающий;
нефтепр-т — нефтепродукт;
НПЗ — нефтеперерабатывающий завод;
НСД — нефтяные спекающие добавки;
НОС — процесс Эйч-Оу-Си фирмы «Келлог»;
НХК — нефтехимический комплекс;
НЧК — нейтрализованный черный контакт;
обл. — область;
оборуд. — оборудование;
обр-е — образование;
одновр. — одновременно, одновременный;
ок. — около;
ОО — острое орошение;
осн. — основной;
отеч. — отечественный;
ОЧ — октановое число;
ОЧИМ — октановое число по исследовательскому методу;
ОЧММ — октановое число по моторному методу;
ПАВ — поверхностно-активные вещества;
ПАУ — полициклические ароматические углеводороды;
ПБ — производство битума;
ПВ — производство водорода;
ПЗС — период задержки самовоспламенения;;
перераб. — перерабатывающий, переработка;
ПК — процесс Клауса — производство S₂;
ПКК — паровая каталитическая конверсия;

ПКХ — поверхностный конденсатор-холодильник;
плотн. — плотность;
ПНК — перекрестноточная насадочная колонна
по ср. — по сравнению;
ПП — производство пека;
пр. вс. — прежде всего;
практ. — практически;
преим. — преимущественно;
прибл. — приблизительно;
прир. — природный;
произ-во — производство;
произв-сть — производительность;
пром. — промышленный;
пром-сть — промышленность;
ПЭК — парожеткторный вакуум-насос
с водяным конденсатором;
разл. — различный;
РД — реактивный двигатель;
рез-т — результат;
рект-т — ректификат;
рект-я — ректификация;
риф-г — риформинг;
риф-т — риформат;
РК — ректификационная колонна;
РМЭ — рапсметиловый эфир;
рос. — российский;
РПД — роторно-поршневой двигатель.
р-р — раствор;
р-римый — растворимый;
РТ — реактивное топливо;
р-ция — р-ция;
САВ — смолисто-асфальтеновые вещества;
св-во — свойство;
СГК — селективный гидрокрекинг;
сиб. — сибирский;
синт. — синтетический;
след. — следующий;
СМ — смазочное масло;
СНГ — сжиженный нефтяной газ;

СНД — сепаратор низкого давления;
сов. — советский;
совр. — современный;
содерж. — содержащий;
содерж-е — содержание;
соед. — соединение;
соотв. — соответственно, соответствующий;
СОС — серосодержащие ГОС;
соц. — социальный;
СПГ — сжатый природный газ;
спец. — специальный;
ср. — средний;
ср.-... — средне-;
СТ — судовое топливо;
степ. — степень;
т. е. — то есть;
т. зр. — точка зрения;
т. к. — так как;
т. н. — так называемый;
т. о. — таким образом;
табл. — таблица;
ТАДД — термоадсорбционная деасфальтизация и деметал-
лизация;
ТАМЭ — трет-амилметилловый эфир;
ТГ — тяжелый газойль;
теор. — теор.;
терм-з — термоллиз;
термол. — термолитический;
техн. — технический;
технол. — технологический;
ТК — термический крекинг;
ТКДС — термокрекинг дистиллятного сырья;
ТКК — термоконтактное коксование;
ТНО — тяжелый нефтяной остаток;
ТО — теплообменник;
ТП — трубчатая печь;
ТСМ — топливно-смазочные материалы;
ТЭК — топливно-энергетический комплекс;
ТЭО — технико-экономическое обоснование;

ТЭГ — триэтиленгликоль;
тяж. — тяжелый;
углев-д — углеводород;
УГП — углубленная переработка;
уд. вес — удельный вес;
УЗК — установка замедленного коксования;
ур-ние — уравнение;
усл. — условный;
устр-во — устройство;
физ. — физический;
физ.-хим. — физико-химический;
фр-я — фракция;
ФС — фракционный состав;
характ-ся — характеризуется;
хим. — химический;
хоз. — хозяйственный;
ХС — химический состав;
ЦО — циркуляционное орошение;
ЦСК — цеолитсодержащий катализатор крекинга;
ЦЧ — цетановое число;
ЭДГ — электродегидратор;
экон. — экономический;
эксперим. — экспериментальный;
экспл. — эксплуатация, эксплуатационный;
элемент. — элементарный;
ЭЛОУ — электрообессоливающая установка;
ЭТБЭ — этил-*трет*-бутиловый эфир;
ЭТКК — экспресс-термоконтактный крекинг;
ЭХГ — электрохимический генератор;
явл. — является.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА МИРА И РОССИИ

Лекция 1. Значение нефти и газа

Трудно представить совр. мир. экономику без энергии, транспорта, света, связи, радио, телевидения, вычислительной техники, средств автоматизации, космической техники и т. д., основой развития к-рых явл. топливно-энергетический комплекс (ТЭК). Уровень развития ТЭК отражает соц. и науч.-техн. прогресс и часто определяет политику гос-ва.

Экономически наиб. значимой составной частью ТЭК ныне явл. НГК. НГК включает нефтегазодобывающую, нефтегазоперераб., нефтегазохим. отрасли пром-сти, а также разл. отрасли транспорта (трубопроводный, ж.-д., водный, морской и др.) нефти, г. кон-та, прир. газа и продуктов их перераб.

Нефть и газ — уникальные и исключительно полезные ископаемые. Продукты их перераб. применяют практ. во всех отраслях пром-сти, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т. д. Из нефти и газа вырабатывают разнообразные хим. мат-лы, такие как пластмассы, синтет. волокна, каучуки, лаки, краски, дорожные и строительные битумы, моющие средства и мн. др.

Ресурсы и м-ния нефти. Мир. извлекаемые запасы нефти оцениваются в 141,3 млрд т (табл. 1.1). Этих запасов при нынешних объемах добычи нефти хватит на 42 года. Из них 66,4% расположено в странах Ближнего и Ср. Востока. Для этого региона характерно не только наличие огромных запасов нефти, но и концентрация их преим. на уникальных (более 1 млрд т) и гигантских (от 300 млн до 1 млрд т) м-ниях с исключительно высокой продуктивностью скважин. Среди стран этого региона первое место в мире по этому показате-

лю занимает Саудовская Аравия, где сосредоточено более четверти мир. запасов нефти. Огромными запасами нефти в этом регионе обладают Ирак, Иран, Кувейт и Абу-Даби — арабские страны, каждая из к-рых владеет почти десятой частью ее мир. запасов.

Таблица 1.1 — Доля отдельных регионов и стран в мировых извлекаемых запасах и добыче нефти и газа в 2002 г. (%)

Регионы и страны	Нефть		Газ	
	Запасы	Добыча	Запасы	Добыча
Мир	100 (141,3 · 10 ⁹ т)	100 (3,37 · 10 ⁹ т)	100 (154,9 · 10 ¹² м ³)	100 (2,45 · 10 ¹² м ³)
Америка	14,52	25,51	12,72	34,53
США	2,10	8,64	3,06	21,68
Канада	0,47	3,02	1,12	7,31
Венесуэла	7,55	4,49	2,69	1,34
Мексика	2,61	4,47	—	2,00
Бразилия	0,82	1,67	—	—
Зап. Европа	1,66	9,47	2,90	11,26
Великобритания	0,48	3,73	0,49	4,36
Норвегия	0,92	4,77	0,81	2,21
Нидерланды	—	—	1,14	2,92
Вост. Европа и бывш. СССР	5,68	11,93	36,60	30,27
Россия	4,71	9,59	31,08	24,8
Казахстан	0,53	1,00	—	—
Азербайджан	0,11	0,41	—	—
Туркменистан	0,05	0,21	1,85	1,39
Узбекистан	0,06	0,23	1,21	2,06
Украина	0,04	0,11	—	—
Румыния	0,09	0,18	—	0,90
Ближний Восток	66,47	31,85	33,90	8,39

Регионы и страны	Нефть		Газ	
	Запасы	Добыча	Запасы	Добыча
Саудовская Аравия	25,13	11,86	3,90	2,14
Иран	8,70	5,46	14,85	2,34
Ирак	10,9	3,81	—	—
Кувейт	9,11	2,62	1,0	—
Абу-Даби	8,94	2,82	4,0	—
Африка	6,90	10,34	7,20	4,96
Ливия	2,86	3,37	0,85	0,31
Нигерия	2,33	3,01	2,27	0,33
Алжир	0,89	1,20	2,92	3,49
Египет	0,29	1,20	—	—
Ангола	0,53	1,10	—	—
Страны АТР *	4,24	10,85	6,7	10,60
Китай	2,33	4,80	0,88	1,10
Индонезия	0,48	1,88	1,32	2,80
Австралия	0,29	1,04	—	—
Малайзия	0,29	1,02	1,49	1,69
Индия	0,47	0,6	—	—

* АТР — Азиатско-Тихоокеанский регион.

Второе место среди регионов мира занимает Американский континент — 14,5% мир. извлекаемых запасов нефти. Наиб. крупными запасами нефти обладают Венесуэла, Мексика, США, Аргентина и Бразилия. Извлекаемые запасы нефти в Африке составляют 6,9%, в т. ч. в Ливии — 2,9, Нигерии — 2,3 и Алжире — 0,9%.

В Зап. Европе крупные м-ния нефти и газа расположены в акватории Северного моря, гл. обр. в британских (0,5 млрд т) и норвежских (1,5 млрд т) территориях.

В Азиатско-Тихоокеанском регионе пром. запасами нефти обладают Китай (2,35%), Индонезия (0,5%), Индия, Малайзия и Австралия (в сумме 1% от мир.).

Вост.-Европейские бывш. социалистические страны и бывш. СССР владеют 5,8% извлекаемых запасов нефти, в т. ч. бывш. СССР — 5,6, Россия — 4,76%, т. е. 6,64 млрд т.

Ресурсы и м-ния прир. газа. Мир. извлекаемые запасы прир. газа оцениваются в 154,9 трлн м³. Ресурсов газа при нынешних темпах его добычи хватит на 63,1 года. По разведанным запасам прир. газа первое место в мире занимает Россия — 31%. Одна треть общемир. его запасов приходится на Ближний и Ср. Восток, где он добывается преим. попутно с нефтью, т. е. на страны, обладающие крупными м-ниями нефти: Иран (14,9% от общемир. запасов — 2-е место в мире), Абу-Даби (4,0%), Саудовская Аравия (3,9%) и Кувейт (1,0%). В Азиатско-Тихоокеанском регионе знач. ресурсами газа обладают Индонезия, Малайзия и Китай. Достаточно большие запасы (7,2%) газа размещены в Африке, пр. вс. в таких странах, как Алжир (2,9%), Нигерия (2,2%) и Ливия (0,9%). На американском континенте обнаружено 12,7% от общемир. запасов прир. газа, в т. ч. США — 3,1% (5-е место), Венесуэла — 2,7%, Канада — 1,1%. Зап. Европа обладает 2,9% от мир. запасов прир. газа, в т. ч. Норвегия — 0,8%, Нидерланды — 1,1% и Великобритания — 0,5%.

Добыча нефти. Гл. нефтедобывающие регионы мира — страны, обладающие крупными ресурсами нефти. По объему добычи нефти первые места в мире занимали до 1974 г. — США, затем до 1989 г. — бывш. СССР, а с 1995 по 2000 гг. — Саудовская Аравия. Как видно из табл. 1.1, в наст. время Россия по этому показателю занимает 1-е место в мире. В десятку крупных нефтедобывающих стран мира (добывающих более 100 млн т/г) входят еще Иран, Китай, Норвегия, Венесуэла, Мексика, Ирак, Великобритания, Ливия, Канада и Нигерия.

В 2005 г. добыча нефти в нек-рых странах бывш. СССР составила (в млн т): Казахстан — 61, Азербайджан — 22, Туркмения — 9,5.

В табл. 1.2 приведена динамика добычи нефти и газа, объемов переработки нефти в России и СССР за 1990–2005 гг. Из этих данных следует однозначный вывод об исключительно негативных последствиях распада СССР для развития НГК России. Так, добыча и объем переработки нефти за 1990–1995 гг. упали в 1,7 раза. Такое кризисное положение

в НГК России обуславливалось пр. вс. отходом гос-ва от объединяющих и координирующих функций и контроля за деятельностью возникших нефтегазовых компаний, к-рые, прикрываясь «рыночной экономикой», приобрели за бесценок гос. собственность и прир. ресурсы страны. При этом осн. целью «хозяев» стало получение *max* прибыли от экспорта энергоресурсов, а не планомерное развитие НГК в интересах всех россиян. Нефтегазовые компании практ. перестали финансировать программы по модернизации НПЗ с целью углубления перераб. нефти и повышения кач-ва нефтепр-тов. После распада СССР в России не было построено ни одного НПЗ нового поколения (за исключением ок. 50 мини-НПЗ). С начала XXI в. Россия интенсивно наращивает добычу нефти, несмотря на ограниченность ее запасов (~7 млрд т).

Таблица 1.2 — **Динамика добычи нефти и газа и переработка нефти в России (СССР) в 1990–2005 гг.**

Показатели	1990	1995	2000	2005
Добыча нефти, млн т	515 (580)	306,8	323,6	470
Добыча газа, млрд м ³	640 (815)	595	583	641
Переработка нефти, млн т	298 (453)	178,3	174,5	207

Россия, экспортируя более половины произведенной нефти, все более становится нефтегазосырьевым придатком развитых стран. Бол-во отеч. м-ний нефти ныне находится на стадии исчерпания активных рентабельных запасов. Непрерывно растет обводненность нефт. м-ний, к-рая в ср. по России составляет 82%. Низок ср.-суточный дебит одной скважины (ок. 7 т), только высокая цена нефти на мир. рынке позволяет временно считать такие дебиты рентабельными. Высока изношенность оборуд. нефтегазового комплекса страны. В ближайшем будущем Россия обречена работать с трудно извлекаемыми и малодебитными м-ниями нефти. Из-за недальновидного свертывания геолого-разведочных работ (так, объем разведочного бурения с 1990 по 2005 гг. упал в 4 раза) очень мала вероятность ввода в разработку

новых крупных, типа Зап.-сибирских, высокодебитных м-ний в ближайшие два-три десятилетия. В этой связи нельзя считать оправданной проводящуюся руководством страны и нефт. компаниями политику резкого ускорения темпов добычи нефти без компенсации восполнения ее ресурсов (прирост запасов нефти упал до 0,6 т на 1 т добычи нефти против 1,5 т/т в годы СССР), что приведет к хищнической выработке остаточных запасов и серьезным негативным последствиям для экономики след. поколений россиян. Назрела необходимость для законодательного установления ограничительных квот как на добычу, так и экспорт нефти и газа.

Добыча прир. газа. По объемам добычи газа в мире со знач. отрывом от др. стран лидируют бывш. СССР и США. В число крупных газодобывающих стран мира входят Канада, Великобритания, Алжир, Индонезия, Нидерланды, Иран, Норвегия, Мексика, Узбекистан, Туркменистан.

Динамика добычи прир. газа в России в 2000–2005 гг. приведена в табл. 1.2, откуда следует, что произ-во газа, к-рый по ср. с нефтью знач. менее исчерпан, непрерывно возрастает и достигло 641 млрд м³. Разумеется, такие высокие объемы газодобычи в стране, в отличие от нефт. отрасли, экономически оправданы, поскольку обоснованы исключительно большими его ресурсами.

Объемы производства нефтепродуктов в РФ в 2005 г.

Добыча нефти.470 млн т
Перераб. нефти207,4 млн т (100%)
в том числе:	
АБ15,4%
ДТ28,9%
авиакеросины4,0%
битумы1,9%
масла1,2%
кокс0,6%
КТ27%
МТ48,3%

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Лекция 2. Фракционный и углеводородный состав нефти и ее дистиллятных фракций

Как известно из курса химии нефти, нефть — сложная многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углевод. разл. хим. строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью ГОС серы, азота, кислорода и нек-рых металлов.

По ХС нефти разл. м-ний весьма разнообразны. Эти различия обуславливаются:

- 1) геологическими и биохим. условиями нефтеобразования;
- 2) возрастом нефти;
- 3) термобарическими условиями в пласте, глубиной залегания пласта;
- 4) воздействием на нефть микроорганизмов и др. факторов.

В этой связи речь можно вести лишь о составе, молекулярном строении и св-вах «ср.-статистической» нефти. Менее всего колеблется элементный состав нефтей: 82–87% углерода, 12–16,2% в-да; 0,04–0,35%, редко до 0,7% кислорода, до 0,6% азота и до 5 и редко до 10% серы. Кроме названных, в нефтях обнаружены в небольших кол-вах очень мн. элементы, в т. ч. металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.).

ФС нефтей. Поскольку нефть представляет собой многокомпонентную непрерывную смесь углевод. и гетероатомных соед-й, то обычными методами перегонки не удастся разделить их на индивид. соед. со строго определенными физ. константами, в частности t кипения при данном давл. Принято разделять нефть и нефтепр-ты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из к-рых явл. менее слож-

ной смесью. Такие компоненты называют фр-ями или дистиллятами. В условиях лабораторной или пром. перегонки отдельные нефт. фр-и отгоняются при постоянно повышающейся t кипения. Следовательно, нефть и ее фр-и характерны не t кипения, а температурными пределами н.к. и к.к.

При иссл. кач-ва новых нефтей (т.е. составлении техн. паспорта), их ФС определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных РК (напр., на АРН-2 по ГОСТ 11011-85). Это позволяет знач. улучшить четкость погоно-разделения и построить по рез-там перегонки т.н. кривую ИТК в координатах t — выход фр-й в % мас., (или % об.). Кривая ИТК показывает потенциальное содерж-е в нефти отдельных (узких) фр-й, являющихся основой для послед. их перераб. и получения товарных нефтепр-тов (АБ, реактивных, дизельных и энергетических топлив, СМ и др.).

Нефти разл. м-ний знач. различаются по ФС и, следовательно, по потенциальному содерж-ю дистиллятов МТ и СМ. Бол-во нефтей содержит 10–30% бензиновых фр-й, выкипающих до 200% и 40–65% керосино-газойлевых фр-й, перегоняющихся до 350 °С. Известны м-ния легк. нефтей с высоким содерж-ем светлых (до 350 °С). Так, Самотлорская нефть содержит 58% светлых, а г. конд-ты бол-ва м-ний почти полностью (85–90%) состоят из светлых. Добываются также очень тяж. нефти, состоящие в осн. из высококипящих фр-й (напр., нефть Ярегского м-ния, добываемая шахтным способом).

Углев-дный состав нефтей — явл. наиб. важным показателем их кач-ва, определяющим выбор метода переработки, ассортимент и экпл. св-ва получаемых нефтепр-тов. В исходных (нативных) нефтях содержатся в разл. соотношения все классы углев-дов, кроме алкенов: алканы, цикланы, арены, а также гетероатомные соед-я.

Алканы ($C_n H_{2n+2}$) — парафиновые углев-ды — составляют знач. часть групповых компонентов нефтей, г. конд-тов и прир. газов. Общее содерж-е их в нефтях составляет 25–75% мас. и только в нек-рых парафинистых нефтях типа Мангышлакской достигает 40–50%. С повышением ММ фр-й нефти содерж-е в них алканов уменьшается. Попутные нефт. и прир. газы практ. полностью, а прямогонные бензи-

ны чаще всего на 60–70% состоят из алканов. В масляных фр-ях их содерж-е снижается до 5–20% мас. Из алканов в на-тивных бензинах преобладают 2- и 3-монометилзамещен-ные, при этом доля изоалканов с четвертичным углеродным атомом меньше, а этил- и пропилазамещенные изоалканы практ. отсутствуют. С увеличением числа атомов углерода в молекуле алканов свыше 8 относительное содерж-е моно-замещенных снижается.

В газойлевых фр-ях (200–350 °С) нефтей содержатся ал-каны от додекана до эйкозана. Установлено, что среди алкан-ов в них преобладают монометилзамещенные и изопрено-идные (с чередованием боковых метильных групп через три углеродных атома в осн. углеродной цепи) структуры. В ср. содерж-е алканов изопреноидного строения составляет ок. 10–11%.

Циклоалканы (ц. C_nH_{2n}) — нафтеновые углев-ды — вхо-дят в состав всех фр-й нефтей, кроме газов. В ср. в нефтях разл. типов они содержатся от 25 до 80% мас. Бензиновые и керосиновые фр-и представлены в осн. гомологами цик-лопентана и циклогексана, преим. с короткими ($C_1—C_3$) ал-килзамещенными цикланами. Высококипящие фр-и со-держат преим. полициклические гомологи цикланов с 2–4 одинаковыми или разными цикланами сочлененного или конденсированного типа строения. Распределение цикланов по фр-ям нефти самое разнообразное. Их содерж-е растет по мере утяжеления фр-й и только в наиб. высококипящих мас-ляных фр-ях падает. Можно отметить след. распределение изомеров цикланов: среди C_7 — циклопентанов преобладают 1,2 — и 1,3-диметилзамещенные; C_8 — циклопентаны пред-ставлены преим. триметилзамещенными; среди алкилцик-логексанов преобладает доля ди- и триметилзамещенные, не содерж. четвертичного атома углерода.

Цикланы явл. наиб. высококач-венной составной частью МТ и смазочных масел. Моноциклические цикланы прида-ют МТ высокие экспл. св-ва, явл. более кач-венным сырьем в процессах КР. В составе СМ они обеспечивают малое из-менение вязкости от t (т. е. высокий индекс). При одинаковом числе углеродных атомов цикланы по ср. с алканами характ-ся большей плотн. и, что особенно важно, меньшей $t_{заст}$

Арены (ароматические углеводороды) с эмпирической формулой $C_n H_{n+2-2K_a}$ (где K_a — число ареновых колец) — содержатся в нефтях обычно в меньшем кол-ве (15–50%), чем алканы и цикланы, и представлены гомологами бензола в бензиновых фр-ях.

Распределение их по фр-ям различно и зависит от степ. ароматизированности нефти, выражающейся в ее плотн. В легк. нефтях содерж-е аренов с повышением t кипения фр-и, как правило, снижается. Нефти ср. плотн. цикланового типа характ-ся почти равномерным распределением аренов по фр-ям. В тяж. нефтях содерж-е их резко возрастает с повышением t кипения фр-й.

Установлена след. закономерность распределения изомеров аренов в бензиновых фр-ях: из C_8 -аренов больше 1,3-диметилзамещенных, чем этилбензолов; C_9 -аренов преобладают 1,2,4-триметилзамещенные.

Арены явл. ценными компонентами в АБ (с высокими ОЧ), но нежелательными в РТ и ДТ. Моноциклические арены с длинными боковыми алкильными цепями придают СМ хорошие вязкостно-температурные св-ва.

Лекция 3. Гетероатомные и смолисто-асфальтеновые соединения

Гетероатомные (серо-, азот- и кислородсодержащие) минеральные соед., содержащиеся во всех нефтях, явл. нежелательными компонентами, поскольку резко ухудшают кач-во получаемых нефтепр-тов, осложняют переработку (отравляют кат-ры, усиливают коррозию аппаратуры и т. д.) и обуславливают необходимость применения гидрогенизационных процессов.

Между содерж-ем гетероатомных соед. и плотн. нефтей наблюдается вполне закономерная симбатная зависимость: легк. нефти с высоким содерж-ем светлых бедны гетеро-соединениями и, наоборот, ими богаты тяж. нефти. В распределении их по фр-ям наблюдается также определенная закономерность: гетероатомные соед. концентрируются в высококипящих фр-ях и остатках.

Серосодерж. соед. Сера явл. наиб. распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепр-тах. Содержание ее в нефтях колеблется от сотых долей до 5% мас., реже до 14% мас. Низким содерж-ем серы характ-ся нефти след. м-ний: Озек-суатское (0,1%), Сураханское (Баку, 0,05%), Доссорское (Эмба, 0,15%), Бориславское (Украина, 0,24%), Узеньское (Мангышлак, 0,25%), Котур-Тепе (Туркмения, 0,27%), Речицкое (Белоруссия, 0,32%) и Сахалинское (0,33–0,5%). Богаты серосодерж. соед. нефти Урало-Поволжья и Сибири: кол-во серы в арланской нефти достигает до 3,0% мас., а в усть-балыкской — 1,8% мас.

Распределение серы по фр-ям зависит от природы нефти и типа сернистых соед. Как правило, их содерж-е увеличивается от низкокипящих к высококипящим и достигает *max* в остатке от ВП нефти — гудроне. В нефтях идентифицированы след. типы серосодерж. соед:

- 1) элементная сера и серов-д — не явл. непосредственно сероорганическими соед., но появл. в рез-те деструкции последних;
- 2) меркаптаны — тиолы, обладающие, как и серов-д, к-тными св-вами и наиб. сильной коррозионной активностью;

- 3) алифатические сульфиды (тиоэфиры) — нейтральны при низких температурах, но термически мало устойчивы и разлагаются при нагревании свыше 130–160 °С с образованием сероводорода и меркаптанов;
- 4) моно- и полициклические сульфиды — термически наиболее устойчивые.

Сероводород (H_2S) обнаруживается в сырых нефтях не так часто и знач. в меньших количествах, чем в природ. газах, г. конденсатах и нефтях, напр., из месторождений к Прикаспийской впадине (Астраханское, Карачаганакское, Оренбургское, Тенгизское, Жанажолское, Прорвинское и др.).

Меркаптаны (тиолы) имеют строение RSH , где R — углеродный заместитель всех типов (алканов, цикланов, аренов, гибридных) разной ММ. Они обладают очень неприятным запахом.

По содержанию тиолов нефти подразделяют на меркаптановые и безмеркаптановые. К первому типу относят долматовскую (0,46 % RSH из 3,33 % общей серы) и марковскую (0,7 % RSH из 0,96 % общей серы) и нек-рые др. В аномально высоких концентрациях меркаптаны содержатся в вышеперечисленных г. конденсатах и нефтях Прикаспийской низменности. Так, во ф-и 40–200 °С Оренбургского г. конденсата на долю меркаптанов приходится 1 % из 1,24 % общей серы. Обнаружена след. закономерность: меркаптановая сера в нефтях и г. конденсатах сосредоточена гл. обр. в головных ф-ях. Так, доля меркаптановой серы от общего содержания составляет в тенгизской нефти 10 %, а во ф-и н. к. — 62 °С — 85 % мас.

Сульфиды (тиоэфиры) составляют осн. часть сернистых соед. в топливных ф-ях нефти (от 50 до 80 % от общей серы в этих ф-ях). Сульфиды подразделяют на две группы: диалкилсульфиды (тиоалканы) и циклические RSR' (где R и R' — алкильные заместители). Тиоалканы содержатся преим. в парафинистых нефтях, а циклические — в циклановых и нафтено-ароматических. Тиоалканы $C_2 - C_7$ имеют низкие t кипения (37–150 °С) и при перегонке нефти попадают в бензиновые ф-и. С повышением t кипения нефт. ф-й кол-во тиоалканов уменьшается, и во ф-ях выше 300 °С они практич. отсутствуют. В нек-рых легк. и ср. ф-ях нефтей в небольших количествах (менее 15 % от суммарной серы в этих ф-ях)

найжены дисульфиды RSSR'. При нагревании они образуют серу, серов-д и меркаптаны.

Моноциклические сульфиды представляют собой 5- или 6-членные гетероциклы с атомом серы. Кроме того, в нефтях идентифицированы полициклические сульфиды и их разнообразные гомологи, а также тетра- и пентациклические сульфиды.

В ср. фр-ях мн. нефтей преобладают тиоцикланы по ср. с диалкилсульфидами. Среди тиоцикланов, как правило, более распространены моноциклические сульфиды. Полициклические сульфиды при разгонке нефтей преим. попадают в масляные фр-и и концентрированы в нефт. остатках.

Все серосодерж. соед. нефтей, кроме низкомолекулярных меркаптанов, при низких температурах хим. нейтральны и близки по св-вам к аренам. Пром. применения они пока не нашли из-за низкой эффективности методов их выделения из нефтей. В ограниченных кол-вах выделяют из ср. (керосиновых) фр-й нек-рых нефтей сульфиды для послед. окисления в сульфоны и сульфок-ты. Сернистые соед. нефтей в наст. время не извлекают, а уничтожают гидрогенизационными процессами. Образующийся при этом серов-д перерабатывают в элементную серу или серную к-ту. В то же время в последние годы во мн. странах мира разрабатываются и интенсивно вводятся многотоннажные пром. процессы по синтезу сернистых соед., имеющих большую народнохозяйственную ценность.

Азотсодерж. соед-я. Во всех нефтях в небольших кол-вах (<1%) содержится азот в виде соед., обладающих осн. или нейтральными св-вами. Большая их часть концентрируется в высококипящих фр-ях и остатках перегонки нефти. Азотистые основания могут быть выделены из нефти обработкой слабой серной к-той. Их кол-во составляет в ср. 30–40% от суммы всех азотистых соед.

Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соед. с атомом азота в одном (реже в двух) из колец, с общим числом колец до трех. В осн. они явл. гомологами пиридина, хинолина и реже акридина.

Нейтральные азотистые соед. составляют большую часть (иногда до 80%) азотсодерж. соед. нефти. Они представлены гомологами пиролла, бензпиррола — индола и карбазола.

С повышением t кипения нефт. фр-й в них увеличивается содерж-е нейтральных и уменьшается содерж-е осн. азотистых соед. В процессах переработки нефт. сырья азотистые соед. проявляют отрицательные св-ва — снижают активность кат-ров, вызывают осмоление и потемнение нефтепр-тов.

Кислородсодерж. соед. Осн. часть кислорода нефтей входит в состав САВ и только ок. 10% его приходится на долю кислых (нефт. к-ты и фенолы) и нейтральных (сложные эфиры, кетоны) кислородсодерж. соед. Они сосредоточены преим. в высококипящих фр-ях. Нефт. к-ты (C_nH_mCOOH) представлены в осн. циклопентан- и циклогексанкарбоновыми (циклановыми) к-тами и к-тами смешанной нафтеноароматической структуры. Из нефт. фенолов идентифицированы фенол (C_6H_5OH), крезол ($CH_3C_6H_4OH$), ксиленолы ($(CH_3)_2C_6H_3OH$) и их производные. Из бензиновой фр-и нек-рых нефтей выделены ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этил-изопропилкетоны и нек-рые др. кетоны $RCOR'$. В ср. и высококипящих фр-ях нефтей обнаружены циклические кетоны типа флуоренона, сложные эфиры ($ACOR$ где AC — остаток нефт. к-т) и высокомолекулярные простые эфиры ($R'OR$) как алифатической, так и циклической структур, напр. типа бензофуранов, обнаруженных в высококипящих фр-ях и остатках. Пром. значение из всех кислородных соед. нефти имеют только циклановые к-ты и их соли — нафтенаты, обладающие хорошими моющими св-вами. Поэтому отходы щелочной очистки нефт. дистиллятов — т. н. мылонафт — используется при изготовлении моющих средств для текстильного произв-ва.

Техн. нефт. к-ты (асидол), выделяемые из керосиновых и легк. масляных дистиллятов, находят применение в кач-ве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал; для смачивания шерсти; при изготовлении цветных лаков и др. Натриевые и калиевые соли циклановых к-т служат в кач-ве дез-ров при обезвоживании нефти. Нафтенаты кальция и алюминия явл. загустителями консистентных смазок, а соли кальция и цинка явл. диспергирующими присадками к моторным маслам. Соли меди защищают древесину и текстиль от бактериального разложения.

Смолисто-асфальтеновые вещества в нефтях и нефт. остатках. САВ концентрируются в ТНО — мазутах, полугудронах, гудронах, битумах, кр-г-остатках и др. Суммарное содерж-е САВ в нефтях в зависимости от их типа и плотн. колеблется от долей процентов до 45 %, а в ТНО достигает до 70 % мас. Наиб. богаты САВ молодые нефти нафтено-ароматического и ароматического типа. Таковы нефти Казахстана, Средней Азии, Башкирии, Республики Коми и др. Парафинистые нефти — марковская, доссорская, сураханская, биби-эйбатская и нек-рые др. — совсем не содержат асфальтенов, а содерж-е смол в них составляет менее 4 % мас.

САВ представляют собой сложную многокомпонентную исключительно полидисперсную по ММ смесь высокомолекулярных углевод-ов и гетеросоед-й, включающих кроме С и Н, S, N, O и металлы, такие как V, Ni, Fe, Mo и т. д. Выделение индивид. САВ из нефтей и ТНО исключительно сложно. Молекулярная структура их до сих пор точно не установлена. Совр. уровень знаний и возможности инструментальных физ.-хим. методов иссл. (напр., n-d-M-метод, рентгеноструктурная, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, растворимость и т. д.) позволяют лишь дать вероятностное представление о структурной организации, установить кол-во конденсированных нафтено-ароматических и др. характеристик и построить ср.-статистические модели гипотетических молекул смол и асфальтенов.

В практике иссл. состава и строения нефт., угле- и коксохим. остатков широко используется сольвентный способ Ричардсона, основанный на различной растворимости групповых компонентов в органических растворителях (слабых, ср. и сильных). По этому признаку различают след. усл. групповые компоненты:

- 1) растворимые в низкомолекулярных (слабых) растворителях (изооктане, петролейном эфире) — масла и смолы (мальтены или γ -фр-я в коксохимии). Смолы извлекают из мальтенов адсорбц. хроматографией (на силикагеле или оксиде алюминия);
- 2) нерастворимые в низкомолекулярных алканах C_5-C_8 , но р-римые в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде — асфальтены (или β -фр-я);

- 3) нерастворимые в бензоле, толуоле и четыреххлористом углеводе, но р-римые в сероуглероде и хинолине — *карбены* (или α_2 -фр-я);
- 4) нерастворимые ни в каких растворителях — *карбоиды* (или α_1 -фр-я).

В нефтях и нативных ТНО (т. е. не подвергнутых термодеструктивному воздействию) карбены и карбоиды отсутствуют. Под термином «масла» принято подразумевать высокомолекулярные углевод-ды с ММ 300–500 смешанного (гибридного) строения. Методом хроматографического разделения из масляных фр-й выделяют парафино-циклановые и арены, в т. ч. легк. (моноциклические), ср. (бициклические) и полициклические (три и более циклические).

Наиб. важное значение представляют смолы и асфальтены, к-рые часто называют коксообразующими компонентами, и создают сложные технол. проблемы при переработке ТНО. *Смолы* — вязкие малоподвижные жид-сти или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотн. ок. ед. с ММ 450–1500. Они представляют собой плоскоконденсированные системы, содерж. пять-шесть колец ароматического, цикланового и гетероциклического строения, соединенные посредством алифатических структур. *Асфальтены* — аморфные, но кристаллоподобной структуры твердые тела темно-бурого или черного цвета с плотн. несколько больше ед. с ММ 1000–6000 и выше. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при t ок. 300 °С, а при более высокой t разлагаются с обр-ем газообразных и жидких в-в и твердого остатка — кокса. Они в отличие от смол образуют пространственные в большей степ. конденсированные кристаллоподобные структуры.

Асфальтены обладают высокой парамагнитностью — 1018–1019 (спин/г), характерной для структур, содерж. мн. конденсированных ареновых колец.

Смолы образуют истинные р-ры в маслах и топливных дистиллятах, а асфальтены в ТНО находятся в коллоидном состоянии. Растворителем для асфальтенов в нефтях явл. арены и смолы. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены могут образовывать ассоциаты — надмолекулярные структуры. На степ. их ассоциации сильно влияет

среда. Так, при низких концентрациях в бензоле и нафталине (менее 2 и 16% соответственно) асфальтены находятся в молекулярном состоянии. При более высоких значениях концентрации в р-ре формируются ассоциаты, состоящие из множества молекул.

Все САВ отрицательно влияют на кач-во СМ (ухудшают цвет, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т. д.) и подлежат удалению. В составе нефт. битумов они обладают рядом ценных техн. св-в и придают им кач-ва, позволяющие широко использовать их. Гл. направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные мат-лы, строительство, произ-во кровельных изделий, битумно-асфальтовых лаков, пластиков, пеков, коксов, связующих для брикетирования углей, порошковых ионитов и др.

Металлоорганические соед. МОС в осн. сосредоточены в гудроне, хотя нек-рая часть из-за их летучести переходит в масляные дистилляты. Осн. часть металлов (V, Ni, Fe, Cu, Zn и др.) связана со смолами и асфальтенами. Знач. их часть находится в нефт. остатках в виде металлопорфириновых комплексов (напр., ванадилпорфирины и никельпорфирины).

Нефт. остатки, содерж. САВ и МОС, явл. трудноперерабатываемым сырьем для произв-ва МТ из-за повышенной их коксуемости и высокого содерж-я металлов, необратимо отравляющих кат-ры технол. процессов.

Лекция 4. Классификация нефтей, процессов их переработки и товарных нефтепродуктов

Классификация нефтей. Предложено множество науч. классификаций нефтей (хим., генетическая, технол. и др.), но до сих пор нет единой международной их классификации.

Хим. классификация. За ее основу принято преим. содержание в нефти одного или нескольких классов углевод. Различают 6 типов нефтей: парафиновые, парафино-циклановые, циклановые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические и ароматические.

В парафиновых нефтях (типа узеньской, жетыбайской) все фр-и содержат знач. кол-во алканов: бензиновые — не менее 50%, а масляные — 20% и более. Кол-во асфальтенов и смол исключительно мало.

В парафино-циклановых нефтях и их фр-ях преобладают алканы и циклоалканы, содержание аренов и САВ мало. К ним относят бол-во нефтей Урало-Поволжья и Зап. Сибири.

Для циклановых нефтей характерно высокое (до 60% и более) содержание циклоалканов во всех фр-ях. Они содержат *тип* кол-во твердых парафинов, смол и асфальтенов. К циклановым относят нефти, добываемые в Баку (балаханская и сураханская) и на Эмбе (доссорская и макатская) и др.

В парафино-нафтено-ароматических нефтях содержатся примерно в равных кол-вах углевод-ды всех трех классов, твердых парафинов не более 1,5%. Кол-во смол и асфальтенов достигает 10%.

Нафтено-ароматические нефти характ-ся преобладающим содержанием цикланов и аренов, особенно в тяж. фр-ях. Алканы содержатся в небольшом кол-ве только в легк. фр-ях. В состав этих нефтей входит ок. 15–20% смол и асфальтенов.

Ароматические нефти характ-ся преобладанием аренов во всех фр-ях и высокой плотн. К ним относят прорвинскую в Казахстане и бугурусланскую в Татарстане.

Технол. классификация. Нефти подразделяют на:

- 1) 3 класса (I–III) по содержанию серы в нефти (малосернистые, сернистые и высокосернистые), а также в бензине (н. к. — 180 °С), в РТ (120–240 °С) и ДТ (240–350 °С);

- 2) 3 типа по потенциальному содержанию фр-й, перегоняющихся до 350 °С (T_1 – T_3);
- 3) 4 группы по потенциальному содержанию базовых масел (M_1 – M_4);
- 4) 4 подгруппы по качеству базовых масел, оцениваемому индексом вязкости (I_1 – I_4);
- 5) 3 вида по содержанию парафинов (P_1 – P_3).

Из малопарафинистых нефтей вида III можно получать без ДП реактивные и зимние ДТ, а также дистил. базовые масла. Из парафинистых нефтей P_2 без ДП можно получить РТ и лишь летнее ДТ. Из высокопарафинистых нефтей P_3 , содержащих более 6 % парафинов, даже летнее ДТ можно получить только после ДП.

Предварительную оценку потенциальных возможностей нефт. сырья можно осуществить по комплексу показателей, входящих в технол. классификацию нефтей. Однако этих показателей недостаточно для определения набора технол. процессов, ассортимента и качества нефтепродуктов, для составления мат. баланса установок, цехов и НПЗ в целом и т. д. Для этих целей в лабораториях науч.-иссл. институтов проводят тщательные иссл. по установлению всех требуемых для проектных разработок показателей качества исходного нефт. сырья, его узких фракций, топливных и масляных компонентов, промежуточного сырья для технол. процессов и т. д. Результаты этих иссл. представляют обычно в виде кривых зависимости ИТК, плотн., ММ, содержания серы, низкотемпературных и вязкостных св-в от ФС нефти (рис. 2.1), а также в форме таблиц с показателями, характеризующими качество данной нефти, ее фракций и компонентов нефтепродуктов. Справочный материал с подробными данными по физ.-хим. свойствам отеч. нефтей, имеющих промышленное значение, приводится в многотомном издании «Нефти СССР» (М.: Химия, 1971–1974).

Техн. классификация. Для оценки товарных качеств подготовленных на промыслах нефтей в 2002 г. был разработан применительно к международным стандартам и принят новый ГОСТ России Р 51858–2002, в соответствии с которым (табл. 2.1) их подразделяют (классифицируют):

- по содержанию общей серы на четыре класса (1–4);
- по плотн. при 20 °С на пять типов (0–4);

- по содержанию воды и хлористых солей на 3 группы (1–3);
- по содержанию сероводорода и легких меркаптанов на 3 вида (1–3).

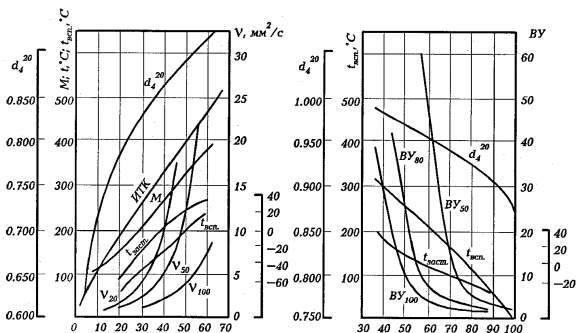


Рис. 2.1. Характеристика нефти и ее остатка

Кроме того, тип нефти, поставляемой на экспорт, определяется помимо плотн. при 15 °С дополнительно по след. показателям:

Выход фр-и в %, не менее . . .	O ₃	1э	2 ₃	3 ₃	4 ₃
до t: 200 °С	30	27	21	—	—
300 °С52	47	42	—	—
400 °С62	57	53	—	—
Массовая доля парафина, %, не более	6,0	6,0	6,0	—	—

Условное обозначение марки нефти состоит из четырех цифр, соотв. обозначениям класса, типа, группы и вида нефти. Напр., нефть марки 2,2Э,1,2 означает, что она сернистая, поставляется на экспорт, ср. плотн., по кач-ву промышленной подготовки соответствует 1-й группе и по содержанию сероводорода и легких меркаптанов — 2-му виду.

Таблица 2.1 — Классификация и требования к качеству подготовленных на промыслах нефтей по ГОСТ Р 51858–2002

	Класс	Тип	Группа			Вид		
			1	2	3	1	2	3
Массовая доля серы, %: до 0,6 — малосернистая 0,6–1,80 — сернистая 1,80–3,50 — высокосернистая более 3,50 — особо высокосернистая	1							
	2							
	3							
	4							
Плотн. при 20 °С, кг/м ³ : до 830 — особо легкая 830, 1-850,0 — легкая 850, 1-870,0 — средняя 870, 1-895,0 — тяжелая более 895,0 — битуминозная		0(0 ₃)						
		1(1 ₃)						
		2(2 ₃)						
		3(3 ₃)						
		4(4 ₃)						
Массовая доля воды, %, не более Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более Содержание мех. примесей, % мас., не более Д. н. п.:			0,5	0,5	1,0			
			100	300	900			
			0,05	0,05	0,05			
			66,7	66,7	66,7			
кПа мм рт. ст. Массовая доля, %, не более: серов-да метил- и этилмеркаптанов			500	500	500			
						20	50	100
						40	60	100

Классификация процессов переработки нефти. Технол. процессы НПЗ принято классифицировать на след. две группы: физ. и хим.

1. Физ. (массообменными) процессами достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фр-и) без хим. превращений и удаление (извлечение) из фр-й нефти, нефт. остатков, масляных фр-й, г. кон-тов и газов нежелательных компонентов (полициклических аренов, асфальтенов, тугоплавких парафинов), неуглев-дных соед.

Физ. процессы по типу массообмена можно подразделить на типы:

1.1. Гравитационные (ЭЛОУ).

1.2. Ректификационные (АТ, АВТ, ГФУ и др.).

1.3. Экстракционные (ДА, селективная очистка, ДП кристаллизацией).

1.4. Адсорбц. (ДП цеолитная, контактная очистка).

1.5. Абсорбционные (АГФУ, очистка от H_2S , CO_2).

2. В хим. процессах переработка нефт. сырья осуществляется путем хим. превращений с получением новых продуктов, не содержащихся в исходном сырье. Хим. процессы, применяемые на совр. НПЗ, по способу активации хим. р-ций подразделяют на:

2.1. Термические (термол.).

2.2. Катал.

Термические по типу протекающих хим. р-ций можно подразделить на:

2.1.1. Термодеструктивные (ТК, ВБ, коксование, пиролиз, пекование, произ-во техн. углерода и др.).

2.1.2. Термоокислительные (произ-во битума, газификация кокса, углей и др.).

В термодеструктивных процессах протекают преим. р-ции распада (кр-га) молекул сырья на низкомолекулярные, а также р-ции конденсации с обр-ем высокомолекулярных продуктов, напр. кокса, пека и др.

КП по типу кат-за можно классифицировать на след. типы:

2.2.1. Гетеролитические, протекающие по механизму к-тного кат-за (КК, ал-е, полимеризация, произ-во эфиров и др.);

- 2.2.2. Гомол., протекающие по механизму окислительно-восстановительного (электронного) кат-за (ПВ и синтез газов, метанола, элементной серы).
- 2.2.3. Гидрокатал., протекающие по механизму бифункционального (сложного) кат-за (ГО, ГК, КР, ИЗ, гидродеар-я, ГДП и др.).

Классификация товарных нефтепродуктов. Нефтеперераб. пром-сть вырабатывает исключительно большой ассортимент (более 500 наименований) газообразных, жидких и твердых нефтепр-тов. Требования к ним весьма разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися условиями применения или экспл. того или иного конкретного нефтепр-та.

Поскольку требования как к объему произв-ва, так и к кач-ву товаров диктуют их потребители, то принято классифицировать нефтепр-ты по их назначению, т.е. по направлению их использования в отраслях народного хозяйства.

В соответствии с этим различают:

- 1. МТ.
- 2. Энергетические топлива.
- 3. Нефт. масла.
- 4. Углеродные и вяжущие мат-лы.
- 5. Нефтехим. сырье.
- 6. Нефтепр-ты спец. назначения.

МТ в зависимости от принципа работы двигателей подразделяют на:

- 1.1. Бензины (авиационные и автомобильные).
- 1.2. РТ.
- 1.3. ДТ.

Энергетические топлива подразделяют на:

- 2.1. Газотурбинные.
- 2.2. Котельные и судовые.

Нефт. масла подразделяют на смазочные и несмазочные.

Смазочные масла подразделяют на:

- 3.1. Моторные для поршневых и РД.
- 3.2. Трансмиссионные и осевые, предназначенные для смазки автомобильных и тракторных гипоидных

трансмиссий (зубчатых передач разл. типов) и шеек осей железнодорожных вагонов и тепловозов.

3.3. Индустриальные масла предназначены для смазки станков, машин и механизмов разл. пром. оборуд., работающих в разнообразных условиях и с различной скоростью и нагрузкой. По значению вязкости их подразделяют на легк. (швейное, сепараторное, вазелиновое, приборное, веретенное, велосит и др.), ср. (для ср. режимов скоростей и нагрузок) и тяж. (для смазки кранов, буровых установок, оборуд. мартеновских печей, прокатных станов и др.).

3.4. Энергетические масла (турбинные, компрессорные и цилиндровые) — для смазки энергетических установок и машин, работающих в условиях нагрузки, повышенной t и воздействия воды, пара и воздуха.

Несмазочные (спец.) масла предназначены не для смазки, а для применения в кач-ве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических устр-вах, в трансформаторах, конд-торах, маслonaполненных электрокабелях в кач-ве электроизолирующей среды (трансформаторное, конд-торное, гидравлическое, вакуумное), а также такие как вазелиновое, медицинское, парфюмерное, смазочно-охлаждающие жид-сти и др.

Углеродные и вяжущие мат-лы включают:

4.1. Нефт. коксы.

4.2. Битумы.

4.3. Нефт. пеки (связующие, пропитывающие, брикетные, волокнообразующие и специальные).

Нефтехим. сырье. К этой группе можно отнести:

5.1. Арены (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.).

5.2. Сырье для пиролиза (нефтезаводские и попутные нефт. газы, прямогонные бензиновые фр-и, алкенсодерж. газы и др.).

5.3. Парафины и церезины. Вырабатываются как жидкие (получаемые карбамидной и адсорбц. ДП нефт. дистиллятов), так и твердые (получаемые при ДП масел). Жидкие парафины явл. сырьем для получения белкововитаминных концентратов, синтез. жирных к-т и ПАВ.

Нефтепродукты спец. назначения подразделяют на:

- 6.1. Термогазойль (сырье для произв-ва техн. углерода).
- 6.2. Консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные).
- 6.3. Осветительный керосин.
- 6.4. Присадки к топливам и маслам, дез-ры.
- 6.5. Элементная сера.
- 6.6. В-д и др.

ОСНОВЫ ХИММОТОЛОГИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Лекция 5. Классификация тепловых двигателей и моторных топлив. Принципы работы двигателей внутреннего сгорания

В потреблении нефтепр-тов более 50% в наст. время приходится на МТ. Так, ежегодно в мире потребляется более 1,5 млрд т МТ, сжигаемых в миллионах ДВС, установленных в автомобильных, ж.-д. и авиационных транспортных машинах, речных и морских судах, сельскохозяйственной, строительной, горнорудной и военной технике т.д. В наст. время и в перспективе возможностей для удовлетворения потребностей в топливах и смазочных маслах (ТСМ) за счет увеличения объемов нефтеперераб. (т.е. экстенсивного развития) практ. исчерпаны. Углубление и химизация переработки нефти позволяет только частично, но не полностью, особенно в перспективе, решить проблему обеспечения народного хозяйства ТСМ. Для преодоления несоответствия между потребностями в ТСМ и возможностями нефтеперераб. необходимы совместные усилия пр.вс. производителей как ТСМ, так и ДВС, а также их потребителей. Для решения этой актуальной проблемы применимы след. три направления сбалансированного развития ТСМ и ДВС и их потребления:

1. Увеличение ресурсов ТСМ путем:
 - углубления и химизации переработки нефти;
 - оптимизации кач-ва ТСМ с целью расширения ресурсов и снижения фактического их расхода при экпл. ДВС.
2. Снижение расхода ТСМ в ДВС путем:
 - дизелизации автомобильного парка;
 - конструктивного усовершенствования ДВС и транспортной техники;
 - экономичной экпл. ДВС, техники и рациональным применением ТСМ.

3. Применение таких альтернативных топлив, как:
- газообразные углев-дные топлива и в-д;
 - топливо из углей, сланцев и других нефт. горючих ископаемых;
 - кислородсодерж. топлива и их компоненты (спирты, эфиры и др.).

Для решения достаточно сложных инженерно-техн. и науч. задач по перечисленным выше направлениям возникла и развивается новая самостоятельная отрасль науки, получившая название химмотологии.

Химмотология — это наука о кач-ве и рациональном применении в технике топлив, масел, смазок и спец. жидкостей.

Химмотология опирается на такие науки, как хим. технология топлив и масел, физ. химия горения топлив, тепло-техника, машиноведение, квалиметрия (наука о кач-ве продукции), трибология (наука о трении и износе механизмов), экономика и экология и т. д. Она явл. по существу связующим и координирующим звеном в химмотологической системе ТСМ — ДВС-эксплуатация.

Под кач-вом ТСМ понимается совокупность св-в, обуславливающих их пригодность для использования по назначению.

Всю совокупность св-в, определяющих кач-во ТСМ, можно подразделить на след. три группы:

- 1) физ.-хим.;
- 2) экпл.;
- 3) техн.

К физ.-хим. относятся св-ва, характеризующие состояние ТСМ и их состав (плотность, вязкость, теплоемкость, элементный, фракционный и групповой углев-дный составы и т. д.). Эти методы позволяют косвенно судить о том или ином эксплуатационном св-ве. Напр., по ФС судят о пусковых св-вах бензинов, по плотн. РТ — о дальности полета и т. д.

Экпл. св-ва ТСМ призваны обеспечить надежность и экономичность экпл. двигателей, машин и механизмов, характеризуют полезный эффект от их использования по назначению и определяют область их применения (испаряе-

мость, горючесть, воспламеняемость, ДС, прокачиваемость, склонность к обр-ю отложений и т. д.).

Техн. (экологические) св-ва ТСМ проявл. в процессах хранения и транспортирования и длительной эксплуатации. К ним относятся:

- физ. и хим. стабильность, биологическая стойкость;
- токсичность, пожаро-взрывоопасность, склонность к электризации, коррозионная активность и т. д.

Необходимо отметить, что не все св-ва равноценны при оценке кач-ва ТСМ. Принято наиб. важный показатель кач-ва использовать при маркировке ТСМ. Напр., для АБ наиб. важным экспл. показателем кач-ва явл. ДС, поэтому она нашла отражение в марках бензинов в виде цифр, характеризующих ОЧ. Для ДТ определяющим св-вом явл. $t_{заст}$, к-рую и указывают при их маркировке (летние, зимние или арктические топлива) и т. д.

Классификация и принципы работы тепловых двигателей. Тепловые двигатели предназначены для преобр-я тепловой энергии, выделяющейся при сгорании топлива, в мех. Тепловые двигатели подразделяют на двигатели с внешним сгоранием (паровые машины, паровые турбины) и ДВС.

Наиб. распространение среди тепловых двигателей получили ДВС. В этих двигателях осн. процессы — сжигание топлива, выделение теплоты и ее преобр-е в мех. работу — происходят непосредственно внутри двигателя.

ДВС подразделяются на:

- 1) двигатели с периодическим сгоранием топлива (поршневые);
- 2) двигатели с непрерывным сгоранием топлива.

Первая группа ДВС, в свою очередь, подразделяется на:

- а) двигатели с принудительным воспламенением (БД);
- б) двигатели с самовоспламенением — быстроходные и тихоходные дизели.

Поршневые ДВС состоят (рис. 3.1) из камеры сгорания 1, газораспределительных клапанов (впускных и выпускных) 2, цилиндра 3, поршня 4, шатуна 5, коленчатого вала 6, картера 7, маховика и т. д. Для обеспечения рабочего цикла ДВС имеют системы питания, зажигания, смазки и охлаждения.

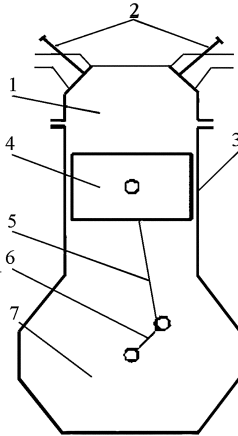


Рис. 3.1. Схема поршневого двигателя внутреннего сгорания

Вторая группа ДВС подразделяется на:

- а) РД (ракетные и воздушно-реактивные);
- б) газовые турбины (транспортные и стационарные).

Топливо в поршневых двигателях сгорает порциями. Пото́чный цикл в них состоит из нескольких операций. Наиб. распространены 4-тактные двигатели, в к-рых осуществляется последовательно впуск воздуха или воздухо-топливной смеси в камеру сгорания, ее сжатие, затем сгорание (рабочий такт) и выхлоп отработавших газов. 4-тактные двигатели наиб. экономичны и имеют лучшие по ср. с 2-тактными экологические характеристики.

Двигатели с принудительным воспламенением (БД).

В двигателях этого типа воспламенение смеси топлива и воздуха осуществляется от внешнего источника — электрической искры (свечи).

По способу смесеобр-я двигатели, работающие на бензине, подразделяются на карбюраторные (старые) и с впрыском топлива. Последние явл. более экономичными и экологически чистыми и активно вытесняют карбюраторные двигатели.

В последние годы (с середины XX в.) были разработаны и внедряются РПД, работающие также на бензине.

В БД горячая смесь подвергается сжатию (до $\varepsilon=7-9$), при этом топливо полностью испаряется, перемешивается и нагревается. В конце такта сжатия в камеру сгорания подается от свечи электрическая искра, от к-рой смесь воспламеняется и сгорает. В рез-те резко повышаются t и давл. над поршнем. Под действием давл. поршень перемещается в цилиндре (рабочий ход) и совершает полезную работу. Затем поршень выталкивает продукты сгорания в атмосферу (выпуск). Рабочие такты двигателя регулируются с помощью впускных и выпускных клапанов.

В ДВС рабочий такт совершается за счет энергии сгорания топлива. Остальные такты рабочего цикла совершаются за счет энергии маховика, укрепленного на коленчатом валу. Для обеспечения равномерной работы ДВС в одном блоке располагают несколько цилиндров, поршни к-рых через шатуны приводят во вращение коленчатый вал. Сгорание и рабочие циклы в цилиндрах происходят поочередно, что обеспечивает стабильную и равномерную работу двигателя.

Роторно-топливные двигатели. Разработаны в 1954 г. немецким изобретателем Ф. Ванкелем. Двигатель Ванкеля имеет ряд преимуществ по ср. с традиционными поршневыми: менее чувствителен к ОЧ бензина, имеет меньшие массу и габариты, благодаря отсутствию подвижных деталей (только ротор и вал) меньше шумит и меньше подвержен вибрациям; отсутствие деталей, совершающих возвратно-поступательные движения, облегчает форсирование двигателя по оборотам (поэтому они получили распространение на гоночных автомобилях).

В двигателях Ванкеля цилиндрический поршень заменен на ротор треугольного сечения, вращающийся в полости овальной формы. Система из эксцентрикового вала и шестерен обеспечивает планетарное вращательное движение ротора. При этом все три вершины ротора постоянно касаются поверхности корпуса, разделяя его на 3 камеры. В корпусе двигателя проделаны впускные и выпускные окна. Каждая из камер последовательно друг за другом претерпевает впуск и сжатие горячей смеси, рабочий ход и выхлоп (см. рис. 3.2).

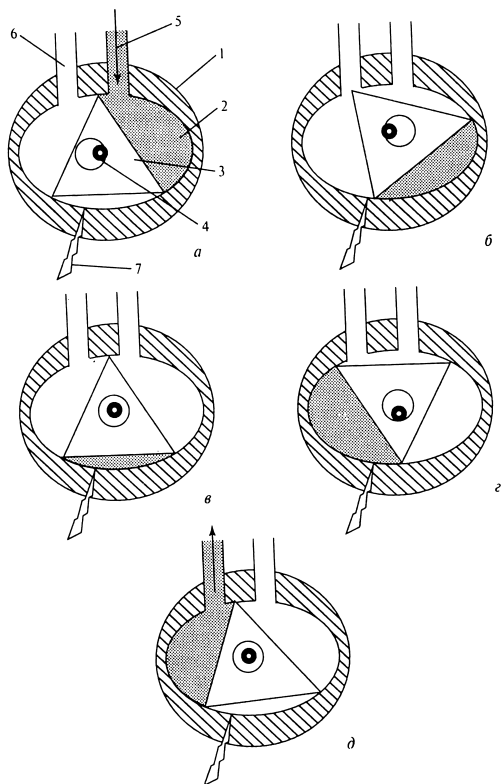


Рис. 3.2. Принципиальное устр-во и схема работы двигателя Ванкеля: 1 — корпус; 2 — полость циклоидной формы; 3 — ротор; 4 — планетарная передача с эксцентриковым валом; 5 — впускное окно; 6 — выпускное окно; 7 — свеча сжигания. Фазы работы (по заштрихованной камере, вращение ротора осуществляется по часовой стрелке): а — впуск горючей смеси; б — сжатие; в — воспламенение сжатой смеси; г — рабочий ход; д — выпуск

Двигатели с самовоспламенением (дизели). Особенностью рабочего цикла ДД явл. самовоспламенение горючей смеси без какого-либо внешнего источника воспламенения.

В отличие от БД в такте впуска дизеля в цилиндр поступает не горючая смесь, а только воздух. Воздух затем подвергается сильному сжатию ($\epsilon = 16-20$) и нагревается до $500-600^\circ\text{C}$. В конце такта сжатия в цилиндр под большим давл. впрыскивается топливо через форсунку. При этом топливо мелко распыливается, нагревается, испаряется и перемешивается с воздухом, образуя горючую смесь, к-рая при высокой t самовоспламеняется. Все остальные стадии рабочего цикла происходят так же, как и в карбюраторном двигателе. Более высокая степ. сжатия в дизеле обеспечивает более высокий КПД двигателя. Однако высокое давл. требует применения более прочных толстостенных деталей, что повышает мат-лоемкость (массу) дизеля.

Двигатели с непрерывным сгоранием топлива. Осн. элемент таких двигателей — камера сгорания постоянного объема. В нее непрерывно подаются горючее и окислитель. Газовый поток продуктов сгорания за счет высокой t приобретает большую кинетическую энергию, к-рая преобразуется в т. н. реактивную силу тяги двигателя или энергию вращения ротора газовой турбины. Реактивная сила тяги, возникающая при истечении газов из сопла, не зависит от скорости движения реактивной установки и от плотн. окружающей среды, как у винтовых транспортных средств, и может обеспечивать движение летательных аппаратов в безвоздушном межпланетном пространстве. Эта особенность реактивного движения легла в основу создания ракет.

Подавляющее бол-во совр. самолетов оборудовано ВРД. Обычно в ВРД между камерой сгорания и реактивным соплом устанавливают газовую турбину. Часть кинетической энергии газового потока преобразуется во вращательное движение турбины. На одном валу с турбиной обычно устанавливают компрессор, к-рый сжимает воздух и подает его в камеру сгорания, а также генератор, масляный и топливный насосы и т. д. После турбины продукты сгорания поступают в реактивное сопло, где осн. часть кинетической энергии газов преобразуется в реактивную силу тяги. Подобные двигатели называют турбо-компрессорными воздушно-реактивными двигателями. Они получили широкое распространение в совр. авиации. Турбо-компрессорными

воздушно-реактивные двигатели относятся к двигателям с непрерывно-протекающим рабочим процессом. Топливо подается в камеру сгорания непрерывно, и процесс горения протекает постоянно. Внешнее зажигание необходимо только в начальный момент пуска двигателя.

Поскольку при сгорании топлива в камере развивается высокая t (1500–1800 °С), а мат-лы камеры, лопаток газовой турбины и реактивного сопла не выдерживают столь высоких t , горячие газы разбавляют вторичным воздухом непосредственно после зоны горения топлива. При смешении газового потока с вторичным воздухом t смеси снижается до 850–900 °С. В зоне горения топлива необходимо создавать условия для обеспечения стабильности процесса горения без срывов пламени. Скорость распространения фронта пламени составляет ок. 40 м/с. Для снижения скорости газозвушно-го потока до величин менее скорости распространения фронта пламени в камерах сгорания устанавливают разл. завихрители, стабилизаторы, обтекатели, экраны и т. д. Эти устр-ва, кроме того, повышают турбулентность движения горючей смеси и тем самым увеличивают скорость ее сгорания.

ГТД по принципу работы почти аналогичны турбо-компрессорным воздушно-реактивным двигателям, в них отсутствует только реактивное сопло. В *ГТД* вся кинетическая энергия продуктов сгорания топлива преобразуется полностью во вращательное движение вала газовой турбины и соотв. либо в мех., либо электрическую энергию.

Лекция 6. Химмотологические требования к качеству и марки авто- и авиабензинов

ДС явл. осн. показателем кач-ва авиа- и АБ. Она характеризует способность бензина сгорать в ДВС с воспламенением от искры без детонации. Детонацией называется особый ненормальный режим сгорания бензина в двигателе, при этом только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция несгоревшей рабочей смеси, находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в рез-те скорость распространения пламени возрастает до 1500–2000 м/с, а давл. нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давл. создает ударную детонационную волну, распространяющуюся со сверхзвуковой скоростью. Удар такой волны о стенки цилиндра и ее многократное отражение от них приводит к вибрации и вызывает характерный звонкий метал. стук высоких тонов. При детонационном сгорании двигатель перегревается, появл. повышенные износы цилиндро-поршневой группы, увеличивается дымность отработавших газов. При длительной работе на режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия. Особенно опасна детонация в авиационных двигателях. На характер сгорания бензина и вероятность возникновения детонации в БД оказывают влияние как конструктивные особенности двигателя (степ. сжатия, диаметр цилиндра, форма камеры сгорания, расположение свечей, мат-л, из к-рого изготовлены поршни, цилиндры и головка блока цилиндра, число оборотов коленчатого вала, угол опережения зажигания, коэф. избытка и влажность воздуха, нагарообразование, тепловой режим в блоке цилиндров и др.), так и кач-во применяемого топлива.

В БД наиб. благоприятны для бездетонационного горения такие значения параметров, к-рые обеспечивают *min* время сгорания, низкие t и наилучшие условия гомогенизации рабочей смеси в камере сгорания. Из этого принципа следует, что при конструировании БД следует стремиться к уменьшению диаметра цилиндров, увеличению их числа и числа оборотов коленчатого вала, к обеспечению интен-

сивного теплообмена в системе охлаждения, использовать для изготовления блока цилиндров металлы с высокой теплопроводностью, напр., алюминий; следует отдать предпочтение таким формам камеры сгорания, к-рые обеспечивают наилучшие условия для перемешивания и одновр. отвода тепла рабочей смеси и т.д. С повышением степ. сжатия уменьшается время сгорания рабочей смеси и существенно улучшаются технико-экон. показатели двигателя, однако при этом в рез-те повышения t в камере сгорания возрастает вероятность возникновения детонации, а также неконтролируемого самовоспламенения топлива.

Вероятность возникновения детонации при работе на данном двигателе существенно зависит и от ХС применяемого АБ: наиб. стойки к детонации арены и изо-алканы и склонны к детонации n -алканы бензина, к-рые легко окисляются кислородом воздуха.

Оценка ДС бензинов проводится на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степ. сжатия (УИТ-65). Определение ДС сводится к подбору смеси эталонных углеводо-в, к-рая при данной степ. сжатия стандартного двигателя сгорает с такой же интенсивностью детонации, как и испытуемый бензин. В кач-ве эталонных углеводо-в приняты изооктан (2,2,4-триметилпентан) и n -гептан, а за меру ДС принято ОЧ. ОЧ изооктана принято равным 100, а гептана — нулю.

ОЧ бензинов — показатель ДС, численно равный процентному содержанию изооктана в эталонной смеси с n -гептаном, к-рая по ДС эквивалентна испытуемому бензину в условиях стандартного одноцилиндрового двигателя. ОЧ бензинов выше 100 ед. определяют сравнением их ДС с изооктаном, в к-рый добавлена антидетонационная присадка — тетраэтилсвинец (ТЭС). Определение ОЧ на установке УИТ-65 ведут при 2 режимах: в жестком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 900 об/мин (метод принято называть моторным) и в мягком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 600 об/мин (исследовательский метод). ОЧ бензина, найденное по исследовательскому методу (ОЧИМ), как правило, выше ОЧ, определенного моторным методом (ОЧММ). Разницу между ОЧИМ и ОЧММ называют «чувствительностью». Последняя

зависит от ХС бензина: наиб. у алкенов, несколько меньше у аренов, затем идут циклановые и самая низкая чувствительность у алканов.

Осн. закономерности влияния хим. строения углев-дов и бензиновых компонентов на их ДС приведены в табл. 3.1:

1. Наим. ДС обладают *n*-алканы, наивысшей — арены. ДС цикланов выше, чем у алканов*, но ниже, чем у аренов с тем же числом атомов углерода в молекуле.
2. ДС у *n*-алканов резко снижается с увеличением их ММ.
3. ДС *изо*-алканов знач. выше, чем у *n*-алканов. Увеличение степ. разветвленности молекулы, компактное и симметричное расположение метильных групп и приближение их к центру молекулы способствует повышению ДС *изо*-алканов.
4. Алкены обладают более высокой ДС по ср. с алканами с тем же числом атомов углерода. Влияние строения алкенов на их ДС подчиняется тем же закономерностям, что и у *изо*-алканов. Повышению ДС алкена способствует расположение двойной связи в его молекуле ближе к центру. Среди диалкенов более высокие ДС имеют углев-ды с сопряженным расположением двойных связей.
5. Наличие и удлинение боковых цепей нормального строения у цикланов приводит к снижению их ДС. Разветвление боковых цепей и увеличение их числа повышают ДС цикланов.
6. ДС аренов, в отличие от др. классов углев-дов, не понижается, а наоборот, несколько повышается с увеличением числа углеродных атомов. Их ДС улучшается при уменьшении степени разветвленности и симметричности расположения алкильных групп, а также наличии двойных связей в алкильных группах.

Лучшими компонентами высокооктановых авиа- и АВ явл. *изо*-алканы и до определенного предела — арены (чрезмерно высокое содерж-е аренов приводит к ухудшению др. показателей кач-ва бензинов, таких как токсичность, нага-рообр-е и др.).

* *n*-алканы — исторически сложившееся тривиальное название алканов линейной структуры.

Таблица 3.1 — Антидетонационные свойства углеводородов и компонентов бензинов

Углев-ды и компоненты бензинов		ОЧММ	ОЧИМ	Чувстви-тельность
Алканы	этан	104	107,1	зд
	пропан	100	105,7	5,7
	н-бутан	90,1	93,6	3,5
	изобутан	99	102	3
	н-пентан	61,9	61,9	0
	изопентан	90,3	92,3	2
	н-гексан	23	25	2
	н-гептан	0	0	0
	н-октан	-17	-19	-2
	изооктан	100	100	0
Алкены	пропилен	84,9	101,4	16,5
	бутен-2	86,5	99,6	13,1
	пентен-1	77,1	90,9	13,8
	гексен-1	63,4	76,4	13
Цикланы	циклопентан	85	100	15
	циклогексан	78,6	83	4,4
	метилциклогексан	71	74,8	3,8
	этилциклогексан	40,8	46,5	5,7
	4, 2-диметилциклогексан	78,5	80,9	2,4
Арены	бензол	108	ИЗ	5
	толуол	102,1	115	12,9
	ксилолы	>100	136–144	36–40
	изопропилбензол	99,3	108	8
Газовый бензин (33–103 °С)		86	89	3
Алкилат		90	92	2
Из-т		79–85	81–87	2–4
Бензин термокр-га мазута		64,2	71,2	7
Бензин ЗК гудрона		62,4	68,2	5,8
Бензин КК		74,9	82,6	7,7
Бензин ГК		71	75	4
Бензин платформинга жесткого режима		86	96,6	10,6
Бензин платформинга мягкого режима		77	83,6	6,7

Оценку ДС авиационных бензинов проводят на бедной и богатой смесях в условиях наддува. Их ДС обозначают дробью: числитель — ОЧИМ на бедной смеси, а знаменатель — сортность на богатой смеси в условиях наддува. Сортностью авиабензина называют возможное увеличение мощн. (выраженное в процентах) двигателя при работе на испытуемом топливе за счет увеличения наддува по ср. с мощн., получаемой на эталонном изооктане, сортность к-рого принимается за 100 ед.

Испаряемость АБ. Она обуславливает мн. важнейшие их экпл. св-ва при применении в ДВС с принудительным воспламенением. В наиб. степ. испаряемость зависит от ФС и д. н. п. бензинов.

С ФС и д. н. п. бензинов связаны такие экпл. характеристики двигателя, как возможность его пуска при низких t и склонность к обр-ю паровых пробок в системе питания, приемистость автомобиля, скорость прогрева двигателя, расход горючего и другие показатели. Пусковые св-ва бензинов улучшаются по мере облегчения их ФС.

Однако применение бензинов с низкой $t_{н.к.}$ вызывает др. экпл. затруднения, напр. обр-е паровых пробок в системе питания. Т. о., требования к содерж-ю низкокипящих фр-й в бензине противоречивы. С позиции пусковых св-в бензинов желательно иметь большее содержание, а с т. зр. обр-я паровых пробок — предпочтительно меньшее содерж-е легкокипящих фр-й. Их оптимальное содерж-е зависит от климатических условий экпл. автомобиля. Для территории бывш. СССР стандартом предусмотрена выработка АБ зимнего и летнего сортов. При перегонке 50 % бензина t лимитируют, исходя из требований к приемистости двигателя (т. е. способности обеспечить быстрый разгон до требуемой скорости автомобиля) и времени его прогрева.

Экономичность работы двигателя и износ его деталей связывают с t перегонки 90 % бензина и $t_{к.к.}$ При высоких значениях этих показателей тяж. фр-и бензина не испаряются и поступают в картер двигателя, разжижая смазку. Снижение $t_{90\%}$ отгона и к.к. улучшает экпл. св-ва бензинов, но при этом сокращаются их ресурсы.

Хим. стабильность бензинов определяет способность противостоять хим. изменениям в процессах хранения, транспортирования и длительной их эксплуатации. Для оценки хим. стабильности нормируют след. показатели: содержание фактических смол и индукционный период. О хим. стабильности бензинов можно судить по содержанию в них реакционноспособных алкенов или по йодному и бромному числам. Наихудшей хим. стабильностью обладают бензины термодеструктивных процессов — ТК, ВБ, коксования и пиролиза, а наилучшей — бензины КР, ал-я, КИЗ, ГК и прямой гонки.

Коррозионная активность бензинов обуславливается наличием в них неуглеводородных примесей, в первую очередь, сернистых и кислородных соед. и водорастворимых к-т и щелочей.

В техн. условиях на АБ регламентируется только общее содержание серы.

В наст. время в России производится 5 марок АБ по ГОСТ 2084–77: А-72, А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95 (табл. 3.2).

По техн. условиям выпускаются:

- бензины для экспорта — А-80, А-92, АИ-96, АИ-98 (ТУ 001165–97);
- бензины с марганцевыми антидетонаторами (на основе метилциклопентадиенил трикарбонил марганца — МЦТМ) Нормаль-80, Регуляр-91, Премиум-95, Супер-98 (ГОСТ Р. 51105–97);
- бензины с ограниченным содержанием бензола (<1%) и аренов (<42%) — Регуляр-Евро-92, Премиум-Евро-95, Супер-Евро-98 (ГОСТ Р. 51866 EN–228).

В порядке испытаний в нек-рых регионах выпускаются бензины с ферроценовым антидетонатором.

В последние годы в США и зап.-европейских странах начали выпускать более экологичные неэтилированные АБ с ограниченным содержанием суммарной ароматики (<25%), бензола (<1%), алкенов (<6,5%) и серы (<0,01%), т. н. реформулированные бензины.

Авиационные бензины выпускаются 3 марок: Б-91/115, Б-95/130 и Б-92 (табл. 3.3). Они отличаются от АБ гл. обр. по содержанию ТЭС, д. н. п. и дополнительными требованиями к нек-рым др. показателям их кач-ва.

Таблица 3.2 — Характеристика неэтилированных автобензинов по ГОСТ 2084-77

Показатель	А-72	А-76	АИ-91	АИ-93	АИ-95
ДС, не менее					
ОЧММ	72	76	82,5	85	85
ОЧИМ	Не нормируется		91	93	95
ФС:					
$t_{\text{н.к.}}$, °С, не ниже:	летнего зимнего	35	35	35	30
t_{10} , °С, не выше:	летнего зимнего	70	Не нормируется	70	75
t_{50} , °С, не выше:	летнего зимнего	55	55	55	55
t_{90} , °С, не выше:	летнего зимнего	115	115	115	120
t_{99} , °С, не выше:	летнего зимнего	100	100	100	105
$t_{99,5}$, °С, не выше:	летнего зимнего	180	180	180	180
$t_{99,9}$, °С, не выше:	летнего зимнего	195	205	205	205
Д. н. п. Бензина, кПа, не более:	летнего зимнего	66,7	66,7	66,7	66,7
	летнего зимнего	66,7...93,3	66,7...93,3	66,7...93,3	66,7...93,3
К-тность, мг КОН/100 см ³ , не более	3,0	1,0	3,0	0,8	2,0
Индукционный период, мин, не менее	600	1200	900	1200	900
Массовая доля серы, %, не более	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

Таблица 3.3 — Требования к качеству авиационных бензинов

Показатель	Б-100/130	Б-95/130	Б-92
ДС, ОЧММ, не менее	99	95	91
Сортность, не менее	130	130	115
Содержание ТЭС, г/кг, не более	2,7	3,1	2,5
Удельная низшая теплота сгорания:			
кДж/кг, не менее	42 947		
ккал/кг, не менее	10 250		
ФС, температура, °С:			
$t_{н.к.}$, °С, не ниже	40	40	40
t_{10} , °С, не выше	75	82	82
t_{50} , °С, не выше	105	105	105
t_{90} , °С, не выше	145	145	145
$t_{97,5}$, °С, не выше	180	180	180
Д. н. п., кПа			
не менее	32	33,3	29,3
не более	48	45,4	48
t начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-60	-60
Иодное число, г, I ₂ /100 г, не более	5	6	2
Содержание, %, не более:			
серы	0,03	0,03	0,03
аренов	35	35	35
Цвет	оранжево-красный	желтый	зеленый

Лекция 7. Химмотологические требования к качеству и марки дизельных и реактивных топлив

ДТ. Различают быстроходные (с числом оборотов коленчатого вала более 1000 мин^{-1}) и тихоходные дизели. Знач. часть грузовых автомобилей и сельскохозяйственной техники в наст. время оснащена быстроходными дизелями, а суда речного и морского флота, а также стационарные силовые установки — преим. тихоходными.

К наиб. важным показателям кач-ва топлив для быстроходных дизелей относятся воспламеняемость, испаряемость, вязкость, коррозионная активность, низкотемпературные и экологические св-ва.

Воспламеняемость характеризует способность ДТ к самовоспламенению в среде разогретого от адиабатического сжатия в цилиндре двигателя воздуха.

Было установлено, что конструктивные и экспл. факторы, к-рые способствуют повышению t и давл. воздуха, быстрому и интенсивному перемешиванию его с топливом в цилиндре двигателя, улучшают воспламеняемость, тем самым процесс сгорания топлива, и делают работу дизеля мягкой и экономичной. Положительное влияние на работу дизеля оказывают:

- повышение степ. сжатия;
- увеличение числа оборотов коленчатого вала;
- применение для изготовления блока цилиндров мат-ла с низкой теплопроводностью, напр. чугуна;
- применение топлив с оптимальной воспламеняемостью.

Работу дизеля ухудшают повышение влажности воздуха и низкие t окружающего воздуха.

Определение воспламеняемости ДТ производится на спец. установке со стандартным одноцилиндровым двигателем ИТ9-3 и заключается в сравнении испытуемого топлива с эталонными топливами. Мерой воспламеняемости ДТ принято считать ЦЧ. В кач-ве эталонных топлив применяют цетан (n -гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), который имеет малый ПЗС, и его воспламеняемость принята за 100 ед. ЦЧ, и α -метилнафталин, который имеет большой ПЗВ, и его воспламеняемость принята за 0.

ЦЧ — показатель воспламеняемости ДТ, численно равный процентному содержанию цетана в смеси с α -метилнафталином, к-рая по самовоспламеняемости в стандартном двигателе эквивалентна испытываемому топливу.

Товарные ДТ должны иметь ЦЧ в определенных оптимальных пределах. Применение топлив с ЦЧ < 40 приводит к жесткой работе дизеля и ухудшению пусковых св-в топлива. Повышение ЦЧ > 55 также нецелесообразно, т. к. возрастает удельный расход топлива в рез-те уменьшения полноты сгорания. ЦЧ ДТ зависит от его ФС и ХС. Н-алканы и алкены имеют самые высокие ЦЧ, а арены — самые низкие ЦЧ. ЦЧ высококипящих фр-й нефти обычно выше ЦЧ низкокипящих.

В ГОСТах мн. стран мира, в т. ч. в бывш. СССР, ЦЧ ДТ нормируется в пределах 45–55. При необходимости повышения ЦЧ товарных ДТ, на практике применяют спец. присадки, улучшающие воспламеняемость топлив, такие как алкилнитраты (изопропил-, амил- или циклогексилнитраты и их смеси). Их добавляют к топливу не более 1% мас., преим. к зимним и арктическим сортам, а также топливам низкоцетановым, получаемым, напр., на базе газойлей КК. Кроме повышения ЦЧ (на 10–12 ед.) присадка позволяет улучшить пусковые характеристики при низкой t и уменьшить нагарообразование. Добавление 1,5–2% мас. циклогексилнитрата, напр., к этилированному АБ, позволяет использовать его как топливо для быстроходных дизелей.

Испаряемость ДТ. Характер процесса сгорания ДТ определяется кроме их воспламеняемости и полнотой испарения. Она зависит от t и турбулентности движения воздуха в цилиндре, кач-ва распыливания и испаряемости топлива.

Испаряемость ДТ оценивается их ФС. Если пусковые св-ва АБ определялись $t_{н.к.}$ и $t_{10\%}$, то для ДТ они оцениваются $t_{50\%}$. Чем ниже эта температура, тем легче запуск дизеля. Считается, что $t_{н.к.}$ ДТ должна составить 180–200 °С, поскольку наличие бензиновых фр-й ухудшает их воспламеняемость и тем самым пусковые св-ва, а также повышает пожароопасность. Нормируемая $t_{96\%}$ в пределах 330–360 °С свидетельствует о присутствии в топливе высококипящих фр-й, к-рые могут ухудшить смесеобр-е и увеличить дымность отработавших газов.

Вязкость ДТ. Топливо в системе питания ДД выполняет одновр. и роль смазочного мат-ла. При недостаточной вязкости топлива повышается износ плунжерных пар насоса высокого давл. и игл форсунок, а также растет утечка топлива между плунжером и гильзой насоса. Топливо слишком вязкое будет плохо прокачиваться по системе питания, недостаточно тонко распыливаться и неполностью сгорать. Поэтому ограничивают как нижний, так и верхний допустимые пределы кинематической вязкости при 20 °С (в пределах от 1,5 до 6,0 сСт).

Низкотемпературные св-ва. В отличие от бензинов в состав ДТ входят высокомолекулярные *n*-алканы, имеющие довольно высокие *t* плавления. При понижении *t* эти углевод-ды выпадают из топлива в виде кристаллов различной формы, и топливо мутнеет. Возникает опасность забивки топливных фильтров кристаллами парафинов. Принято считать, что *t* помутнения характеризует нижний температурный предел возможного применения ДТ. При дальнейшем охлаждении помутневшего топлива кристаллы парафинов срачиваются между собой, образуют пространственную решетку, и топливо теряет текучесть. Для ориентировочного определения возможных условий применения топлива используется условная величина — $t_{заст}$. Этот показатель принят для маркировки ДТ на след. 3 марки: летнее ($t_{заст}$ менее — 10 °С), зимнее ($t_{заст}$ менее — 35–45 °С) и арктическое ($t_{заст}$ менее — 55 °С).

Коррозионная активность зависит, как и у бензинов, от содерж-я в топливе коррозионно-агрессивных кислородных и сероорганических соед-й: нафтеновых к-т, серы, серов-да и меркаптанов. Она оценивается содержанием: общей серы, меркаптановой, серов-да, водорастворимых к-т и щелочей, а также к-тностью и испытанием на медной пластинке. Для борьбы с коррозионными износами деталей дизеля выпускают малосернистые топлива и добавляют к ним разл. присадки (антикоррозионные, защитные, противоизносные и др.).

Экологические св-ва. По ср. с АБ, ДТ характ-ся знач. меньшей пожароопасностью. Это достоинство явл. решающим при выборе типа двигателя для установки на том или ином виде техники. Напр., из-за меньшей пожароопасности топлива дизели используют на судах речного и морского

флота, комбайнах, подводных лодках, танках, бронетранспортерах и т. д.

Пожароопасность ДТ оценивают по $t_{всп}$ в закрытом тигле. Для всех марок быстроходных ДТ она нормируется не ниже 30–35 °С. Для топлив, предназначенных к применению на кораблях, $t_{всп}$ должна быть не ниже 61 °С, а в особо опасных условиях, напр. в подводных лодках, — не ниже 90 °С.

В зависимости от условий применения установлены в соответствии с ГОСТ 305–82 след. марки топлив для быстроходных дизелей: Л (летнее), З (зимнее) и А (арктическое) (табл. 3.4). В стандарт введена след. форма усл. обозначения топлив: к марке Л добавляют цифры, соотв. содерж-ю серы и $t_{всп}$, напр. Л-0,2-40; к марке З — содерж-е серы и $t_{заст}$, напр. З-0,2 минус 35. В усл. обозначение марки топлива А входит только содерж-е серы, напр. А-0,4.

По техн. условиям выпускаются ДТ:

- экспортные ДЛЭ, ДЗЭ;
- с депрессорными присадками ДЗ_п, ДА_п;
- экологически чистые и с улучшенными экологическими св-вами (содерж-е серы 0,01 и 0,005 %) ДЭК-Л, ДЭК-З, ДЛЭЧ, ДЗЭЧ и др.

В зап.-европейских странах и США начато произ-во экологических ДТ со сверхнизким содерж-ем серы (<0,05 %).

Топлива для тихоходных дизелей. Дизели с небольшой частотой вращения коленчатого вала (<1000 об/мин) наиб. широко используют в стационарных установках, что позволяет предварительно провести подогрев, отстой и фильтрацию топлива, тем самым снижает требования к его экпл. св-вам. Вязкость топлива для тихоходных дизелей знач. выше, чем для быстроходных, поэтому ее нормируют при 50 °С. Тихоходные дизели обычно работают в закрытых помещениях, поэтому топливо должно иметь более высокую $t_{всп}$. Для тихоходных дизелей выпускается 2 марки топлива: ДТ и ДМ (табл. 3.5). Марка ДТ представляет собой смесь дистил. и остаточных продуктов. Его используют в ср.-оборотных и малооборотных дизелях, не оборудованных средствами предварительной подготовки топлива. Марка ДМ (мазут) рекомендуется для тихоходных судовых дизелей, установленных в помещениях, оборудованных системой подготовки топлива.

Таблица 3.4 — Требования к качеству топлив для
быстроходных дизелей по ГОСТ 305–82

Показатель	Л	З	А
ЦЧ, не менее	45	45	45
ФС, температура, °С:			
50%, не выше	280	280	255
96%, не выше	360	340	330
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,0..6,0	1,8..5,0	1,5..4,0
$t_{\text{заст}}$, °С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	-10	-35	-
для холодной климатической зоны	-	-45	-50
t помутнения, °С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	-5	-25	-
для холодной климатической зоны	-	-35	-
$t_{\text{всп}}$ в закрытом тигле, °С, не ниже:			
для дизелей общего пользования	40	35	30
для тепловозных, судовых дизелей и газовых турбин	61	40	35
Содержание, % мас., не более:			
серы в топливе вида I	0,2	0,2	0,2
серы в топливе вида II	0,5	0,5	0,4
меркаптановой серы	0,01	0,01	0,01
серов-да	отсутствие		
Испытание на медной пластинке	выдерживает		
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	40	30	30
К-тность, мг КОН/100 мл, не более	5	5	5
Иодное число, г I ₂ /100 г., не более	6	6	6
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01
Плотн. при 20 °С, кг/м ³ , не более	860	840	830

Таблица 3.5 — Требования к качеству топлив для средне- и малооборотных двигателей

Показатель	ДТ	ДМ
Плотн. при 20 °С, кг/м ³ , не более	930	970
ФС; до 250 °С перегоняется, % об., не более	15	10
Вязкость при 50 °С, не более:		
кинematическая, мм ² /с	36	150
условная, °ВУ	5	20
Коксуемость, %, не более	3	9
Зольность, %, не более	0,04	0,06
Содержание, %, не более:		
серы	1,5	2,9
мех. примесей	0,05	0,1
воды	0,5	0,5
ванадия	0,5	0,5
$t_{вст}$ в закрытом тигле, °С, не ниже	65	85
$t_{заст}$ °С, не выше	-5	10

РТ. Среди МТ к РТ предъявл. повышенные требования к кач-ву — подвергают более тщательному контролю технологию как при произ-ве, так и транспортировке, хранении и применении.

К топливу для ВРД предъявл. след. осн. требования:

- оно должно полностью испаряться, легко воспламеняться и быстро сгорать в двигателе без срыва и проскока пламени, не образуя паровых пробок в системе питания, нагара и других отложений в двигателе;
- объемная теплота сгорания его должна быть как можно более высокой;
- оно должно легко прокачиваться по системе питания при любой, в т. ч. экстремальной, t его эксплуатации;
- топливо и продукты его сгорания не должны вызывать коррозии деталей двигателя;
- оно должно быть стабильным и менее пожароопасным при хранении и применении.

В ВРД нашли применение 2 типа различающихся по ФС топлив: для дозвуковых двигателей ТС-1 и РТ и для сверхзвуковых — Т6 и Т-8В. Нормируются след. показатели: плотн., ФС, вязкость, теплота сгорания, высота некоптящего пламени и люминометрическое число, содерж-е аренов, термическая стабильность, t начала кристаллизации (-60°C), иодное число, содерж-е общей и меркаптановой серы, $t_{\text{всп}}$ и др.

Лекция 8. Основные требования к качеству энергетических топлив и их марки. Альтернативные моторные топлива

ГТТ. ГТД обладают рядом таких преимуществ перед поршневыми, как малые габариты и меньшая масса на ед. мощн., быстрый запуск и простота управления, малая потребность в охлаждающей воде, высокая надежность, возможность работать на дешевых нефт. топливах, а также на топливах любого вида (газообразном, жидком и даже пылевидном твердом). Эти достоинства ГТД обусловили достаточно широкое их использование в разл. отраслях народного хозяйства, преим. в энергетике (на стационарных и передвижных электрических станциях, газо- и нефтеперекачивающих станциях) и нек-рых видах транспорта (на речных и морских судах, ж.-д. локомотивах). Гл. недостаток ГТД — сравнительно низкий КПД: 24–27% против 40% у дизеля. КПД стационарных ГТД можно повысить, если использовать их отработавшие газы для отопления или горячего водоснабжения.

Газотурбинные установки, как правило, работают на жидком углеводном топливе утяжеленного ФС, полученном при разл. процессах перераб. нефти.

К ГТТ предъявл. знач. менее жесткие требования к кач-ву по ср. с РТ. Наиб. важное экспл. требование к их кач-ву — низкое содерж-е в них ванадия, натрия и калия, вызывающих коррозию камер и лопаток газовых турбин. Иссл. было установлено, что топлива с низким содерж-ем коррозионно-активных металлов получают на базе дистил. фр-й прямой перегонки глубокообессоленной нефти, термического и КК и коксования с $t_{к.к.}$ до 480 °С.

В нашей стране выпускается 2 марки ГТТ: А — для пиковых газотурбинных установок и Б — для судовых и энергетических установок (табл. 3.6).

КТ явл. наиб. массовым нефтепр-том. Однако в связи с интенсивной газификацией котельных установок или переводом их на твердые виды топлива произ-во КТ будет непрерывно сокращаться.

Таблица 3.6 — Требования к качеству газотурбинных и котельных топлив

Показатель	ГТТ			КТ		
	А	Б	Ф-5	Ф-12	40	100
Вязкость при 50 °С, не более:						
условная, °ВУ	3	1,6	5	12	8*	16*
кинематическая, м ² /с	—	—	36,2	89,0	59*	118*
Теплота сгорания низшая, Дж/кг, не менее	39800	39800	41454	40740	39900	40530
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,05	0,1	0,12	0,14
Содержание, %, не более:						
мех. примесей	0,03	0,02	0,1	0,12	0,8	1,5
ванадия	0,0004	0,00005	—	—	—	—
кальция	—	0,0004	—	—	—	—
суммы натрия и калия	—	0,0002	—	—	—	—
серы	2,5	1,8	2	0,6	3,5	3,5
Коксусеимость, %, не более	0,5	0,2	6	6	—	—
Плотн. при 20 °С, кг/м, не более	935	—	955	960	965	1015
t, °С:						
вспышки в закрытом тигле, не ниже	61	65	80	90		
застывания, не выше	5	5	-5	-8	10	25

* При 80 °С.

Кач-во КТ нормируется след. осн. показателями:

- 1) вязкостью;
- 2) $t_{всп}$, к-рая определяет условия обращения с топливом при произ-ве, транспортировке, хранении и применении;
- 3) плотн., коксуемостью, содерж-ем гетеропримесей.

Осн. массу КТ производят на основе остатков сернистых и высокосернистых нефтей. При сжигании сернистых топлив образуются окислы серы, к-рые вызывают интенсивную коррозию метал. поверхностей труб, деталей котлов и, что недопустимо, загрязняют окружающую среду. Для использования в технол. котельных установках, таких как мартеновские печи, печи трубопрокатных и сталепрокатных станков и т. д., высокосернистые КТ не допускаются.

В нашей стране выпускаются след. марки КТ (табл. 3.6):

- 1) флотские мазуты марок Ф-5 и Ф-12. Ф-5 получают смешением мазута и гудрона сернистых нефтей с дистил. фр-ями прямой перегонки и вторичных процессов. Ф-12 представляет собой смесь дистил. и остаточных продуктов переработки малосернистых нефтей. Содержание серы в нем допускается до 0,6%. Вязкость усл. при 50 °С для этих марок нормируется соотв. не более 5 и 12° ВУ;
- 2) топочные мазуты 40 и 100 — явл. наиб. массовыми КТ. Они предназначаются для всех котельных и нагревательных установок общего назначения. По содерж-ю серы выпускают топлива: малосернистые от 0,5 до 1,0%, сернистые — от 1,0 до 2% и высокосернистые — до 3,5%;
- 3) топливо для мартеновских печей. Вырабатывают две марки: МП — малосернистое (до 0,5%) и МПС — сернистое (до 1,5%).

СТ. В речном и морском флоте эксплуатируются мощные, преим. ДД. В конце прошлого века в этих отраслях транспорта использовались в кач-ве товарных топлив более 40 видов марок, таких как ДТ, ГТТ, флотские и топочные мазуты и их смеси. В последние годы были разработаны и внедрены более дешевые на базе газойлей и остатков вторичных процессов нефтеперераб. и унифицированные марки СТ.

Ассортимент СТ включает маловязкое СТ (СМТ) на базе дистил. фр-й и три марки высоковязких топлив: легк. (СВЛ),

тяж. (СВТ) и сверхтяж. (СВС), требования к которым приведены в табл. 3.7.

Таблица 3.7 — Требования к качеству судовых топлив

Показатели	СМТ	СВЛ	СВТ	СВС
Вязкость условная, ВУ, не более:				
при 20 °С	2	—	—	—
при 50 °С	—	5	—	—
при 80 °С	—	—	8	16
ЦЧ, не ниже	40	—	—	—
$t_{всп}^*$, °С, не ниже				
в закрытом тигле	62	65	—	—
в открытом тигле	—	—	90	100
Содержание, % мас., не более				
серы	1,5	2,5	3,5	5
ванадия	—	0,01	0,02	0,04
Коксуемость, %, не более	0,2	7	15	22
$t_{заст}^*$, °С, не выше	–10	5	15	25
Плотн. при 20 °С, кг/м ³ , не более	890	965	995	1015

Топливо СМТ предназначено для судов, оснащенных высокооборотными дизелями. По ср. с ДТ марок Л-05 для наземной техники к нему предъявл. менее жесткие требования по ЦЧ и содержанию серы. Высоковязкие СТ предназначены для применения в ср.- и малооборотных дизелях и энергетических установках, оборудованных системами топливоподготовки. По осн. показателям кач-ва они приближаются к ДТ и ДМ, флотским мазутам Ф-5 и Ф-12 и КТ марок 40 и 100.

Альтернативные МТ. Непрерывный рост потребности в жидких МТ и ограниченность ресурсов нефти обуславливают необходимость поисков новых видов топлив, получаемых из ненефт. сырья. Одним из перспективных направлений явл. получение МТ из угля, сланца, тяж. нефтей и прир. битумов, торфа, биомассы, прир. газа и газогидратов. С помощью той или иной технологии они могут быть переработаны в синтет. МТ типа бензина, керосина, ДТ или в кислородсодерж. углев-ды — спир-

ты, эфиры, кетоны, альдегиды, к-рые могут стать заменителем нефт. топлива или служить в кач-ве добавок, улучшающих осн. экпл. св-ва топлив, напр. антидетонационные. К наст. времени разработаны (или ведутся интенсивные исследовательские работы) мн. технологии произв-ва синтет. МТ. В нашей стране ведутся иссл. по получению МТ из угля (прямым его ожижением или путем предварительной газификации в синтез-газе) в рамках спец. комплексной программы.

Исключительно перспективным явл. прямое использование прир. газа в транспортных и энергетических установках. Появл. все больше автомобилей, рассчитанных на использование газового топлива в сжатом или сжиженном состоянии.

На автомобилях *СПГ*, состоящий преим. из метана, хранят и эксплуатируют в баллонах при давл. до 20 МПа. Прир. газ обладает высокими антидетонационными св-вами (ОЧИМ ок. 110), что позволяет существенно повысить степ. сжатия двигателя и тем самым его литровую мощн., снизить удельный расход топлива.

При работе двигателя на *СПГ* межремонтный пробег в 2 раза выше, чем на бензине, и существенно меньше расход масла. Недостатком *СПГ* явл. необходимость использования спец. толстостенных баллонов. Сжиженные нефт. газы (СНГ), содерж. преим. пропан и бутан, в кач-ве автомобильных топлив имеют ряд преим. перед сжатыми газами и поэтому в наст. время находят более широкое применение. СНГ — кач-венное углев-дное топливо с высокими антидетонационными св-вами (ОЧИМ ок. 110), широкими пределами воспламенения, хорошо перемешивается с воздухом и практ. полностью сгорает в цилиндрах. В рез-те автомобиль на СНГ имеет в 4–5 раз меньшую токсичность по ср. с бензиновым. При работе на СНГ полностью исключается конденсация паров топлива в цилиндрах двигателя, в рез-те не происходит сжижения картерной смазки. Образование нагара крайне незначительно. К недостаткам СНГ следует отнести их высокую летучесть и большую взрывоопасность.

В связи с удорожанием нефти и ограничением применения ТЭС в последние годы во мн. странах мира наметилась тенденция к возрастающему использованию кислородсодерж. соед. в товарных ВО АБ. Среди них достаточно широкое применение находят метиловый (МС), этиловый (ЭС)

и *трет*-бутиловый (ТБС) спирты и, особенно, метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), обладающие (табл. 3.8) высокими ОЧ, низкими t кипения, что позволяет повысить ОЧ головных фр-й и тем самым улучшить коэф. распределения ДС, а также достаточно высокой теплотой сгорания.

Таблица 3.8 — **Характеристики кислородсодержащих соединений и высокооктановых бензинов**

Показатель	МС	ЭС	ТБС	МТБЭ	Бензин
ОЧИМ	114	1111	113	120	90–98
ОЧС	130	120	108	115	—
Плотн., кг/м ³	796	784	791	746	720–780
t кипения, °С	65	78	83	55	20–200
Теплота сгорания, Мдж/кг	19,95	27,72	32,77	35,16	42,7
Теплота испарения, Дж/кг	1156	913	599	322	180
Д. н. п., кПа	35	16	14	61	75

Из *спиртов* наиб. широкими сырьевыми ресурсами обладает метанол. Его можно производить из газа, угля, древесины, биомассы и разл. рода отходов. Безводный метанол хорошо смешивается с бензином в любых соотношениях, однако малейшее попадание воды вызывает расслаивание смеси. У метанола ниже теплота сгорания, чем у бензина, он более токсичен. Тем не менее метанол рассматривают как топливо будущего. Ведутся также иссл. по непосредственному использованию метанола в кач-ве МТ. Так, разработаны процессы получения бензина из метанола на цеолитах типа ZSM.

Этанол в кач-ве добавки к АБ представляет больший интерес, чем метанол, т. к. лучше растворяется в углеводках и менее токсичен и гигроскопичен. Широко известно применение газохолы (смеси бензина с 10–20% этанола) в США и Бразилии, располагающей большими ресурсами спирта, вырабатываемого из сахарного тростника.

Среди кислородсодерж. ВО компонентов наиб. перспективными и ныне широко применяемыми оксигенатами в составе зарубежных АБ явл. эфиры. Обладая высокими ОЧ, они хорошо смешиваются с бензинами, практ. не вызывают коррозии и не требуют переделок в системах питания автомобилей. Они

имеют меньшую плотн., соизмеримую с угле-дами теплоту испарения, преим. повышают ДС головных фр-й АБ.

Среди эфиров по ресурсам произв-ва наиб. перспективным явл. МТБЭ. На основании положительных гос. испытаний в России разрешено произ-во и применение АБ с содерж-ем МТБЭ до 11% мас. Установки по произ-ву МТБЭ построены на ряде НПЗ в составе комб. установок Г-43-107 на базе газов КК. При добавлении МТБЭ в бензины снижается содерж-е оксида углерода, углеводов и полициклических ароматических соед. в выхлопных газах автомобилей. Нек-рым недостатком МТБЭ явл. повышенное давл. насыщенных паров, что иногда препятствует его применению в летний период в связи с требованиями по испаряемости (табл. 3.9).

Таблица 3.9 — **Характеристика простых эфиров C₅–C₈, пригодных в качестве компонентов бензинов**

Показатель	МТБ	ЭТБЭ	ТАМЭ
Плотн. при 20 °С, кг/м ³	746	746	775
ОЧИМ	120	120	110
ОЧММ	100	104	94
Дорожное ОЧ	110	112	102
t кипения, °С	55	73	86
Содержание кислорода, % мас.	18,2	15,7	15,7
Д. н. п., кПа	41,4–61,2	21,7–34,5	6,9–13,8

По антидетонационным св-вам МТБЭ уступает *этил-трет*-бутиловому эфиру (ЭТБЭ), а по экологическому воздействию — ЭТБЭ и *трет*-амилметиловому эфиру (ТАМЭ). Проблема произв-ва ЭТБЭ связана с ресурсами этанола, который дороже метанола.

ТАМЭ можно получать на базе продуктов КК по технологии синтеза МТБЭ. Во фр-и C₅ содержится ок. 20–30% *изо*-амиленов. Введение ТАМЭ в бензин способствует улучшению показателей испаряемости товарных АБ.

ДМЭ рассматривается в последние годы как экологически чистое весьма перспективное газобаллонное ДТ.

Его осн. физ.-хим. св-ва:

ЦЧ	55–60
Плотн., ρ_4^{20}	0,66
t кипения, °С, при давл.:	
1 атм	–23,7
5 атм	21,5
8 атм	38,3
10 атм	46,4
Критическая t , °С	127
Критическое давл., атм	52,6
t самовоспламенения, °С	235

В наст. время организовано пром. произ-во ДМЭ, используемого в кач-ве наполнителя при получении аэрозолей вместо фреонов. В Дании провели длительные полевые испытания автобусов с его использованием в кач-ве ДТ. Гл. достоинствами ДМЭ явл. высокое ЦЧ, топливная экономичность, низкая t кипения, обеспечивающие чистый выхлоп, легк. «холодный» запуск и длительный межремонтный пробег дизеля. Пром. произ-во ДМЭ основано на осуществлении катал. р-ции дегидратации метанола, получаемого, как известно, из синтез-газа ($\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$) — продуктов парокислородной газификации прир. газа, твердых топлив или ТНО.

Растительные масла рассматриваются в кач-ве перспективного ДТ. Их получают из масличных культур, напр. рапса, из семян к-рого можно извлечь до 40% масла. Обычно эти масла перерабатывают, преим. алкилируют, получая метиловые эфиры. Наиб. распространенным топливом этого типа явл. рапсметиловый эфир (РМЭ), к-рый используется в Швеции, Германии, Франции и нек-рых др. странах. Стоимость РМЭ в наст. время в 2 раза выше, чем нефт. ДТ. Они характ-ся повышенным ЦЧ — от 50 до 60, а у метилированного пальмового масла — до 70 и в этой связи могут использоваться и как высокоцетановый компонент ДТ.

Водород как перспективное топливо. В последние годы во мн. развитых странах мира (США, Германия, Япония, Канада и Россия) начаты интенсивные широкомасштабные иссл. по разработке абс. экологических двигателей, работаю-

щих на в-де. Осн. элемент в-дных моторов — электрохим. генератор (ЭХГ). В такой генератор поступает в-д, а на выходе получается не мех., а электрическая энергия, и в кач-ве «выхлопа» — чистая вода. Самое дорогое устр-во в ЭХГ — ионообменные мембраны, в к-рых осуществляются хим. р-ции, подобные происходящим в к-тных аккумуляторах.

Переход на в-дное топливо (а также в целом на в-дную энергетику) неизбежен в ист. плане по мн. причинам, пр. вс. из-за ограниченности невозобновляемых энергоресурсов и, самое главное — глобальной экологической и демографической опасности традиционных транспортных средств, потребляющих нефтегазовые топлива.

Т. о., автомобиль с в-дным двигателем в перспективе может стать абс. экологичным электромобилем, таким же как интенсивно разрабатываемый в наст. время электромобиль с аккумулятором.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ
ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

Лекция 9. Подготовка нефти к переработке

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ, мех. примеси и пластовую воду, в к-рой растворены разл. соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже — карбонаты и сульфаты. Обычно в начальный период экспл. м-ния добывается безводная или малообводненная нефть, но по мере добычи ее обводненность увеличивается и достигает 90...98%. Очевидно, что такую «грязную» и сырую нефть, содерж. к тому же легколетучие органические (от метана до бутана) и неорганические (H_2S , CO_2) газовые компоненты, нельзя транспортировать и перерабатывать на НПЗ без тщательной ее промышленной подготовки.

Нефть подготавливается к перераб. в 2 этапа — на нефтепромысле и на НПЗ с целью отделения от нее попутного газа, мехпримесей, воды и минеральных солей.

Обессоливание нефтей на НПЗ. В связи с продолжающимся укрупнением и комбинированием технол. установок и широким применением КП требования к содерж-ю хлоридов металлов в нефтях, поступающих на перераб., неуклонно повышаются. При снижении содерж-я хлоридов до 5 мг/л из нефти почти полностью удаляются такие металлы, как железо, кальций, магний, натрий и соед. мышьяка, а содерж-е ванадия снижается более чем в 2 раза, что исключительно важно с т. зр. кач-ва реактивных и газотурбинных топлив, нефт. коксов и др. нефтепр-тов. На совр. отеч. НПЗ считается вполне достаточным обессоливание нефтей до содерж-я хлоридов 3...5 мг/л и воды до 0,1% мас.

Чистая нефть, не содерж. неуглев-дных примесей, и пресная вода взаимно не растворимы, и при отстаивании эта смесь легко расслаивается. Однако при наличии в нефти таковых

примесей система нефть–вода образует трудноразделимую нефт. эмульсию.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух взаимно мало- или нерастворимых жидкостей, в к-рых одна диспергирована в др. в виде мельчайших капель (глобул). Жидкость, в к-рой распределены глобулы, явл. дисперсионной средой, а диспергированная жид-сть — дисперсной фазой.

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

Обр-е эмульсий связано с поверхностными явлениями на границе раздела фаз дисперсной системы, пр. вс. поверхностным натяжением. ПАВ обладают способностью понижать поверхностное натяжение. Это св-во обусловлено тем, что добавленное ПАВ избирательно растворяется в одной из фаз дисперсной системы, концентрируется и образует адсорбц. слой — пленку ПАВ на границе раздела фаз. Снижение поверхностного натяжения способствует увеличению дисперсности дисперсной фазы, а обр-е адсорбц. слоя — своеобразного панциря на поверхности глобул — препятствует их коалесценции при отстаивании.

Вещества, способствующие обр-ю и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами; вещества, разрушающие поверхностную адсорбц. пленку стойких эмульсий, — дез-рами.

Эмульгаторами обычно явл. полярные в-ва нефти, такие как смолы, асфальтены, асфальтогеновые к-ты и их ангидриды, соли нафтеновых к-т, а также разл. органические примеси. Установлено, что в обр-и стойких эмульсий принимают участие также разл. твердые углев-ды — парафины и церезины нефтей. Тип образующейся эмульсии в знач. степ. зависит от св-в эмульгатора: эмульгаторы, обладающие гидрофобными св-вами, образуют эмульсию типа В/Н, т. е. гидрофобную, а эмульгаторы гидрофильные — гидрофильную эмульсию типа Н/В. В промышленной практике чаще всего образуется гидрофобная эмульсия, т. к. эмульгаторами в этом случае явл. р-римые в нефти смолисто-асфальтогеновые вещества, соли органических к-т, а также тонкоизмельчен-

ные частицы глины, окислов металлов и др. Эти в-ва, адсорбируясь на поверхности раздела нефть–вода, попадают в поверхностный слой со стороны нефти и создают прочную оболочку вокруг частиц воды. Наоборот, хорошо р-римые в воде и хуже в углеводках гидрофильные эмульгаторы типа щелочных металлов нефт. к-т (продукт р-ции при щелочной очистке) адсорбируются в поверхностном слое со стороны водной фазы, обволакивают капельки нефти и т.о. способствуют обр-ю гидрофильной нефт. эмульсии.

Разрушение нефт. эмульсий применением дез-ров, представляющих собой синтет. ПАВ, обладающих по ср. с содержащимися в нефтях прир. эмульгаторами более высокой поверхностной активностью, может быть рез-том:

- 1) адсорбц. вытеснения с поверхности глобул воды эмульгатора, стабилизирующего эмульсию;
- 2) обр-я нестабильных эмульсий противоположного типа;
- 3) хим. растворения адсорбц. пленки.

В рез-те на поверхности глобул воды образуется гидрофильный адсорбц. слой со слабой структурно-мех. прочностью, т.е. происходит дестабилизация водонепр-стой эмульсии. Образовавшиеся из стойких нестойкие эмульсии затем легко коалесцируют в крупные глобулы воды и осаждаются из дисперсионной среды (нефти). Именно стадия дестабилизации явл. лимит. суммарный процесс обезвоживания и обессоливания нефти.

На установках обезвоживания и обессоливания нефти (ЭЛОУ) широко применяются водорастворимые, водонепр-стойкие и нефтерастворимые дез-ры. Последние более предпочтительны, поскольку:

- они легко смешиваются (даже при слабом перемешивании) с нефтью, в меньшей степ. вымываются водой и не загрязняют сточные воды;
- их расход практ. не зависит от обводненности нефти;
- оставаясь в нефти, предупреждают обр-е стойких эмульсий и их «старение»;
- обладают ингибирующими коррозию металлов св-вами;
- явл. легкоподвижными жид-стями с низкой $t_{заст}$ и могут применяться без растворителя, удобны для транспортирования и дозировки.

В качестве растворителей нефтерастворимого дез-ра применяются низкомолекулярные спирты (метилловый, изопропиловый и др.), арены и их смеси в разл. соотношениях.

Водорастворимые дез-ры применяют в виде 1–2%-х водных р-ров. Они частично вымываются дренажной водой, что увеличивает их расход на обессоливание.

К совр. дез-рам предъявл. след. осн. требования:

- они должны обладать *тах* высокой деэмульгирующей активностью, быть биологически легко разлагаемы (если водорастворимые), нетоксичными, дешевыми, доступными;
- не должны обладать бактерицидной активностью (от к-рой зависит эффективность биологической очистки сточных вод) и корродировать металлы.

Этим требованиям более полно удовлетворяют и потому чаще всего применяются неионогенные дез-ры. Они почти полностью вытеснили ранее широко применявшиеся ионоактивные (в осн. анионоактивные) дез-ры, такие как отеч. НЧК. Их расход на установках обессоливания нефти составлял десятки кг/т. К тому же они биологически не разлагаются, и применение их приводило к знач. загрязнениям водоемов. Неионогенные ПАВ в водных р-рах не распадаются на ионы. Их получают присоединением окиси алкилена (этилена или пропилена) к органическим соед. с подвижным атомом в-да, т.е. содерж. разл. функциональные группы, такие как карбоксильная, гидроксильная, аминная, амидная и др. В качестве таковых соед. наиб. применение нашли органические к-ты, спирты, фенолы, сложные эфиры, амины и амиды к-т.

В нашей стране широкое применение получили след. неионогенные дез-ры:

- ОЖК — оксиэтилированные жирные к-ты;
- ОП-10 — оксиэтилированные алкифенолы;
- блоксополимеры полиоксисилкиленов след. типов: 186 и 305 — на основе пропиленгликоля; 157, 385 — на основе этилендиамина (дипроксамин 157); 116 и 226 — на основе синтез. жирных к-т и 145 и 295 — на основе двухатомных фенолов.

Блоксополимеры оксисилкиленов явл. более эффективными и универсальными дез-рами, характ-ся малым расходом (10–30 г/т) в процессах обезвоживания и обессоливания.

У нас и за рубежом синтезировано большое число высокоэффективных дез-ров. Из дез-ров ФРГ, применяемых в нашей стране, высокой деэмульгирующей активностью обладают диссольваны 4400, 4411, 4422 и 4433, представляющие собой 65%-е р-ры ПАВ в воде или метиловом спирте с молекулярной массой 2500...3000, к-рые синтезированы на основе алкиленгликолей, а также сепарол, бескол, прохалит и др. Характерно, что дез-ры американских и английских фирм «Петролит», «Третолит» и др. в бол-ве случаев плохо растворимы в воде, по эффективности близки к диссольвану и применяются в виде р-ров в ароматических углевод-дах, выкипающих в пределах 160...240 °С. Высокой деэмульгирующей активностью обладают дез-ры Голландии, Франции, Италии, Японии и др.

Пром. процесс обезвоживания и обессоливания нефтей, к-рый основан на применении методов не только хим., но и электрической, тепловой и мех. обработок нефт. эмульсий, направленных на разрушение сольватной оболочки и снижение структурно-мех. прочности эмульсий, создание более благоприятных условий для коалесценции и укрупнения капель и ускорения процессов осаждения крупных глобул воды, осуществляется на установках ЭЛОУ.

Электрообработка эмульсий заключается в пропускании нефти через электрическое поле, преим. переменное пром. частоты и высокого напряжения (15...44 кВ). В рез-те индукции электрического поля диспергированные капли воды поляризуются, деформируются (вытягиваются) с разрушением защитных пленок, и при частой смене полярности электродов (50 раз в секунду) увеличивается вероятность их столкновения и укрупнения, и в итоге возрастает скорость осаждения глобул с обр-ем отдельной фазы. По мере увеличения глубины обезвоживания расстояния между оставшимися каплями увеличиваются и коалесценция замедляется. Поэтому конечное содерж-е воды в нефти, обработанной в электрическом поле переменного тока, колеблется от следов до 0,1 %. Коалесценцию оставшихся капель воды можно усилить повышением напряженности электрического поля до определенного предела. При дальнейшем повышении напряженности поля ускоряются нежелательные процессы

электрического диспергирования капель и коалесценция снова замедляется. Поэтому применительно к конкретному типу эмульсий целесообразно подбирать оптимальные размеры электродов и расстояния между ними. Кол-во оставшихся в нефтях солей зависит как от содержания остаточной воды, так и от ее засоленности. Поэтому с целью достижения глубокого обессоливания осуществляют промывку солей подачей в нефть оптимального кол-ва промывной (пресной) воды. При чрезмерном увеличении кол-ва промывной воды растут затраты на обессоливание нефти и кол-во образующихся стоков. В этой связи, с целью экономии пресной воды, на ЭЛОУ мн. НПЗ успешно применяют двухступенчатые схемы с противоточной подачей промывной воды.

Тепловая обработка эмульсий заключается в подогреве до оптимальной для данной нефти t (60...150 °С) в зависимости от ее плотн., вязкостно-температурной характеристики, типа эмульсии и давл. в ЭДГ или отстойнике термохим. обезвоживания. Повышение t до определенного предела способствует интенсификации всех стадий процесса демульгирования: во-первых, дестабилизации эмульсий в рез-те повышения растворимости прир. эмульгаторов в нефти и расплавления бронирующих кристаллов парафинов и асфальтенов и, во-вторых, возрастанию скорости осаждения капель воды в рез-те снижения вязкости и плотн. нефти, тем самым уменьшению требуемого расхода дез-ра.

Обычно как оптимальную в дегидрататорах подбирают такую t , при к-рой вязкость нефти составляет 2...4 сСт. Мн. нефти достаточно хорошо обессоливаются при 70...90 °С. При повышении t нагрева нефти приходится одновр. повышать и давл., чтобы поддерживать жидкофазное состояние системы и уменьшить потери нефти и пожароопасность. Однако повышение давл. вызывает необходимость увеличения толщины стенок аппаратов. Совр. модели ЭДГ рассчитаны на давл. до 1,8 МПа.

На технико-экон. показатели ЭЛОУ влияют также *интенсивность и продолжительность перемешивания* эмульсионной нефти с р-ром дез-ров. Так, для дез-ров с малой поверхностной активностью, особенно когда они плохо растворимы в нефти, требуется более интенсивное и продолжительное

перемешивание, но не настолько, чтобы образовалась высокодисперсная система, к-рая плохо осаждается. Обычно перемешивание нефти с дез-ром осуществляют в сырьевом центробежном насосе. Однако лучше иметь такие спец. смесительные устр-ва, как диафрагмы, клапаны, вращающиеся роторы и т. д. Целесообразно также иметь на ЭЛОУ дозирочные насосы малой производительности.

Осн. аппаратом ЭЛОУ явл. ЭДГ, где, кроме электрообработки нефт. эмульсии, осуществляется и отстой (осаждение) деэмульгированной нефти, т. е. он явл. одновр. отстойником. Среди применяемых в промысловых и заводских ЭЛОУ разл. конструкций (вертикальных, шаровых и горизонтальных) более эффективными оказались горизонтальные ЭДГ. По ср. с использовавшимися ранее вертикальными и шаровыми горизонтальные ЭДГ обладают след. достоинствами:

- более благоприятными условиями для осаждения капель воды, к-рые можно оценить удельной площадью горизонтального сечения (зеркала отстоя) и линейной скоростью движения нефти;
- примерно в 3 раза большей удельной произв-тью при прикл. в 1,5 раза меньшей удельной массе и стоимости аппарата;
- простотой конструкции, меньшим кол-вом электрооборуд. при большей площади электродов, удобством монтажа, обслуживания и ремонта;
- способностью работать при повышенных давл. и *t*.

ЭДГ представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, внутри к-рого посередине горизонтально параллельно друг другу на расстоянии 25...40 см установлены 3 пары электродов, между к-рыми поддерживается напряжение 32...33 кВ. Ввод сырья в ЭДГ и вывод из него осуществляются через расположенные в нижней и верхней частях аппарата трубчатые перфорированные распределители (маточники), обеспечивающие равномерное распределение восходящего потока нефти. В нижней части ЭДГ между распределителем и электродами поддерживается определенный уровень воды, содерж. дез-р, где происходит термохим. обработка эмульсии и отделение наиб. крупных капель воды. В зоне между зеркалом воды и плоскостью нижнего электро-

да нефт. эмульсия подвергается воздействию слабого электрического поля, а в зоне между электродами — воздействию электрического поля высокого напряжения.

Технико-экон. показатели ЭЛОУ знач. улучшаются при применении более высокопроизводительных ЭДГ за счет уменьшения кол-ва теплообменников, сырьевых насосов, резервуаров, приборов КИПиА и т. д. (эконом. эффект от укрупнения) и при комбинировании с установками прямой перегонки нефти за счет снижения кап. и энергозатрат, увеличения произв-ти труда и т. д. (эффект от комбинирования). Так, ЭЛОУ с горизонтальными ЭДГ типа 2ЭГ-160, комб. с установкой первичной перегонки нефти (АВТ), по ср. с отдельно стоящей ЭЛОУ с шаровыми, при одинаковой производи-ти (6 млн т/г) имеет примерно в 1,5 раза меньшие кап. затраты, экспл. расходы и себестоимость обессоливания.

В последние годы за рубежом и в нашей стране новые АВТ или комб. установки (типа ЛК-6у) строятся только с встроенными горизонтальными ЭДГ высокой единичной мощн. В наст. время разработан и внедряется горизонтальный ЭДГ объемом 200 м³ типа 2ЭГ-200 произв-тью ≈ 560 м³/ч ($D=3,4$ м и $L=23,5$ м) и разрабатывается перспективная его модель с объемом 450 м³ с улучшенной конструкцией электродов.

Принципиальная технол. схема установки (секции) электрообессоливания нефти приведена на рис. 4.1.

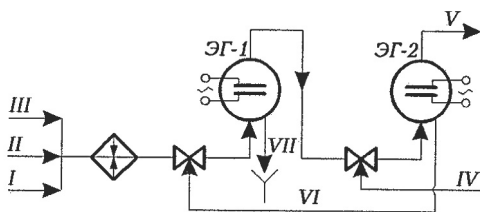


Рис. 4.1. Принципиальная схема ЭЛОУ (секции):

I — сырая нефть; II — деэ-р; III — содо-щелочной раствор; IV — свежая вода;
V — обессоленная нефть; VI — вода из ЭДГ 2-й ступени (ЭГ-2); VII — соленая вода из ЭГ-1

Смесь сырой нефти, дез-ра и содово-щелочного р-ра (последний вводится для подавл. серов-дной коррозии) нагревается в ТО (в отдельно стоящем ЭЛОУ дополнительно в пароподогревателе) до оптимальной температуры, смешивается в инжекторном смесителе промывной водой из ЭДГ второй ступени и подается в два последовательно работающих ЭДГ ЭГ-1 и ЭГ-2. На входе в ЭГ-2 в поток частично обессоленной нефти подается свежая вода (речная, оборотная или паровой конд-т) в кол-ве 5...10% мас. на нефть. После охлаждения в ТО обессоленная и обезвоженная нефть отводится в резервуары подготовленной нефти, а на секции ЭЛОУ комб. установок она без охлаждения подается на установки первичной перегонки нефти.

Лекция 10. Теоретические основы процессов перегонки нефти

С осн. закономерностями процессов физ. перераб. нефти и газов, в частности перегонки и рект-ии, а также конструкцией и принципами работы их аппаратов студенты ознакомились в курсе «Процессы и аппараты нефтепереработки». В этой связи ниже будут изложены лишь обобщающие сведения по теор. основам процессов, получивших в нефтеперераб. наименование первичной (прямой) перегонки (перераб.), подразумевая, что продукты этих головных на НПЗ процессов будут подвергаться далее вторичной (физ. или хим.) перераб. с получением товарных нефтепр-тов или их компонентов.

Общие сведения о перегонке и ректификации нефти

Перегонка (фракционирование) — это процесс физ. разделения нефти и газов на фр-и (компоненты), отличающиеся друг от друга и от исходной смеси по температурным пределам (или t) кипения.

Перегонка с ректификацией — наиб. распространенный в хим. и нефтегазовой технологии массообменный процесс, осуществляемый в аппаратах — РК — путем многократного противоточного контактирования паров и жид-сти. Контактное взаимодействие потоков пара и жид-ти может производиться либо непрерывно (в насадочных колоннах), либо ступенчато (в тарельчатых РК). При взаимодействии встречных потоков пара и жид-сти на каждой ступени контактирования (тарелке или слое насадки) между ними происходит тепло- и массообмен, обусловленный стремлением системы к состоянию равновесия. В рез-те каждого контакта компоненты перераспределяются между фазами: пар несколько обогащается низкокипящими, а жид-сть — высококипящими компонентами. При достаточно длительном контакте и высокой эффективности КУ пар и жид-сть, уходящие из тарелки или слоя насадки, могут достичь состояния равновесия, т. е. t потоков станут одинаковыми и при этом их составы будут связаны ур-ниями равновесия. Такой контакт жид-сти и пара, завершающийся достижением фазового равновесия, принято называть равно-

весной ступенью, или теор. тарелкой. Подбирая число контактных ступеней и параметры процесса (температурный режим, давл., соотношение потоков, флегмовое число и др.), можно обеспечить любую требуемую четкость фракционирования нефти. смесей.

Место ввода в РК нагретого перегоняемого сырья называют питательной секцией (зоной), где осуществляется однократное испарение. Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для рект-и парового потока и называется концентрационной (укрепляющей), а др. — нижняя часть, в к-рой осуществляется рект-я жидкого потока, — отгонной, или исчерпывающей, секцией.

Различают простые и сложные колонны.

Простые РК обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: рект-г (дистиллят), выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток — нижний жидкий продукт рект-и.

Сложные РК разделяют исходную смесь более чем на два продукта. Различают сложные колонны с отбором доп. фр-й непосредственно из колонны в виде боковых погонных и колонны, у к-рых доп. продукты отбирают из спец. отпарных колонн, именуемых стриппингами. Последний тип колонн нашел широкое применение на установках первичной перегонки нефти.

Четкость погоноразделения — осн. показатель эффективности работы РК — характеризует их разделительную способность. Она может быть выражена в случае бинарных смесей концентрацией целевого компонента в продукте. Применительно к рект-и нефти. смесей она обычно характеризуется групповой чистотой отбираемых фр-й, т. е. долей компонентов, выкипающих по кривой ИТК до заданной температурной границы деления смеси в отобранных фр-ях (дистиллятах или остатке), а также отбором фр-й от потенциала. Как косвенный показатель четкости (чистоты) разделения на практике часто используют такую характеристику, как налегание t кипения соседних фр-й в продукте. В пром. практике обычно не предъявляют сверхвысоких требований по отношению к четкости погоноразделения, поскольку для получения сверхчистых компонентов или сверххвостых фр-й

потребуется соотв. сверхбольшие кап. и экспл. затраты. В нефтеперераб., напр., в кач-ве критерия достаточно высокой разделительной способности колонн перегонки нефти на топливные фр-и считается налегание t кипения соседних фр-й в пределах 10...30 °С.

Установлено, что на разделительную способность РК знач. влияние оказывают число контактных ступеней и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо, наряду с другими параметрами РК (давл., t , место ввода сырья и т. д.), иметь достаточное число тарелок (или высоту насадки) и соотв. флегмовое и паровое числа.

Флегмовое число (R) характеризует соотношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны и рассчитывается как $R = L/D$, где L и D — кол-ва соотв. флегмы и рект-та.

Паровое число (Π) характеризует соотношение контактирующих потоков пара и жид-сти в отгонной секции колонны, рассчитываемое как $\Pi = G/W$, где G и W — кол-ва соотв. паров и кубового продукта.

Число тарелок (N) колонны (или высота насадки) определяется числом теор. тарелок (N_T), обеспечивающим заданную четкость разделения при принятом флегмовом (и паровом) числе, а также эффективностью КУ (обычно КПД реальных тарелок или удельной высотой насадки, соотв. 1 теор. тарелке).

Очевидно, при увеличении кол-ва орошения будут расти экспл. затраты (связанные с расходом энергии на перекачку, тепла в кипятильнике и холода в конд-торах), а кап. затраты вначале будут существенно уменьшаться в рез-те снижения высоты, а затем расти из-за увеличения диаметра колонны. Из опыта экспл. РК установлено, что оптимальное значение флегмового числа, соответствующее \min общих затрат на рект-ию, не намн. превышает \min необходимое R_{\min} :

$$R_{\text{опт}} = \beta R_{\min},$$

где β — коэф. избытка флегмы (в пределах 1,0...1,3).

Фактическое число тарелок N_ϕ определяется либо аналитическим расчетом (на ЭВМ с использованием ур-ний

равновесия фаз, мат. и теплового балансов потоков), либо исходя из опытных данных с учетом эффективного КПД тарелки η_T :

$$N_\phi = N_T / \eta_T.$$

В зависимости от конструкции и места расположения в колонне η_T изменяется в пределах 0,3...0,9. На технико-экон. показатели и четкость погоноразделения РК, кроме ее разделительной способности, в знач. степ. влияют физ. св-ва (ММ, плотн., t кипения, летучесть и др.), компонентный состав, число (би- или многокомпонентный) и характер распределения (непрерывный, дискретный) компонентов перегоняемого сырья. В наиб. обобщенной форме разделительные св-ва перегоняемого сырья принято выразить коэф. относительной летучести.

Коэф. относительной летучести — отношение летучестей компонентов (фр-й) перегоняемого сырья при одинаковых t и давл.:

$$\alpha = K_1 / K_2,$$

где K_1 и K_2 — константы фазового равновесия соотв. низко- и высококипящего компонентов (фр-й). Поскольку $K_1 > K_2$, то $\alpha > 1$.

Коэф. α косвенно характеризует движущую силу процесса перегонки применительно к разделяемому сырью. Сырье, у которого $\alpha \gg 1$, знач. легче разделить на компоненты, чем при его значении, близком к единице.

Относительная летучесть зависит от давл. и t , при к-рых находятся компоненты. С увеличением давл. и t величина α снижается. Вблизи критической области значение коэф. α приближается к единице.

Особенности нефти как сырья процессов перегонки

Нефть и нефт. смеси как сырье для рект-и характ-ся рядом специфических св-в, обуславливающих нек-рые особенности в технологии их перераб.

1. Нефть и особенно ее высококипящие фр-и и остатки характ-ся невысокой термической стабильностью. Для

бол-ва нефтей t термической стабильности соответствует температурной границе деления примерно между ДТ и мазутом по кривой ИТК, т. е. $\approx 350 \dots 360^\circ\text{C}$. Нагрев нефти до более высоких t будет сопровождаться ее деструкцией и, следовательно, ухудшением кач-ва отбираемых продуктов перегонки. В этой связи перегонку нефти и ее тяж. фр-й проводят с ограничением по t нагрева. В условиях такого ограничения для выделения доп. фр-й нефти, выкипающих выше предельно допустимой t нагрева сырья, возможно использовать практ. единственный способ повышения относительной летучести компонентов — перегонку под вакуумом. Так, перегонка мазута при остаточных давл. в зоне питания ВК ≈ 100 и ≈ 20 мм рт. ст. (≈ 133 и 30 гПа) позволяет отобрать газойлевые (масляные) фр-и с $t_{\text{к.к.}}$ соотв. до 500 и 600°C . Обычно для повышения четкости разделения при вакуумной (а также и атмосферной) перегонке применяют подачу в. п. для отпаривания более легк. фр-й. Следовательно, с позиций термической нестабильности нефти технология ее глубокой перегонки (т. е. с отбором фр-й до гудрона) должна включать как *min* 2 стадии: АП до мазута с отбором топливных фр-й и перегонку под вакуумом мазута с отбором газойлевых (масляных) фр-й и в остатке гудрона.

2. Нефть — многокомпонентное сырье с непрерывным характером распределения ФС и соотв. летучести компонентов. Расчеты показывают, что значение коэф. относительной летучести непрерывно (экспоненциально) убывает по мере утяжеления фр-й нефти, а также по мере сужения температурного интервала кипения фр-й. Этим обусловлены определенные ограничения как на четкость погоноразделения (особенно относительно высококипящих фр-й), так и по отношению к «узости» фр-й. С экон. т. зр., нецелесообразно требовать от процессов перегонки выделить, напр., индивид. чистый углев-д или сверхузные фр-и нефти. Поэтому в нефтеперераб. довольствуются получением след. топливных и газойлевых фр-й, выкипающих в достаточно широком интервале t :
— бензиновые н. к. 140°C (180°C);

- керосиновые 140 (180)...240 °С;
- дизельные 240...350 °С;
- вакуумный дистиллят (ВГ) 350...400 °С, 400...450 °С и 450...500 °С;
- тяж. остаток — гудрон >490 °С (>500 °С).

Иногда ограничиваются неглубокой атмосферной перегонкой нефти с получением в остатке мазута >350 °С, используемого в кач-ве КТ.

3. Высококипящие и остаточные фр-и нефти содержат знач. кол-во гетероорганических смолисто-асфальтеновых соед. и металлов, попадание к-рых при перегонке в дистилляты резко ухудшает их экспл. характеристики и знач. усложняет последующую их переработку. Это обстоятельство обуславливает необходимость организации четкой сепарации фаз в секции питания атмосферной и особенно вакуумной колонн. Эффективная сепарация фаз в секции питания РК достигается установкой спец. сепараторов (отбойных тарелок, насадок и т. д.), улавливающих мельчайшие капли (туман, пена, брызги) кубовой жидкости, а также промывкой потока паров стекающей жид-стью в спец. промывной тарелке. Для этого и с целью повышения разделительной способности нижних тарелок сепарационной секции РК необходимо обеспечить нек-рый избыток орошения, называемый избытком однократного испарения, путем незнач. перегрева сырья (но не выше предельно допустимой величины). Доля отгона при однократном испарении в секции питания РК должна быть на 2...5% больше выхода продуктов, отбираемых в виде дистиллята и боковых погонов.

Способы регулирования температурного режима РК

Нормальная работа РК и требуемое кач-во продуктов перегонки обеспечиваются путем регулирования теплового режима — отводом тепла в концентрационной и подводом тепла в отгонной секциях колонн, а также нагревом сырья до оптимальной t . В пром. процессах перегонки нефти применяют след. способы регулирования температурного режима по высоте РК.

Отвод тепла в концентрационной секции путем:

- а) использования парциального конденсатора;
- б) организации испаряющегося (холодного) орошения;
- в) организации неиспаряющегося (циркуляционного) орошения.

Подвод тепла в отгонной секции путем:

- а) нагрева остатка рект-и в кипятильнике с паровым пространством;
- б) циркуляции части остатка, нагретого в ТП.

На совр. установках перегонки нефти чаще применяют комб. схемы орошения. Так, сложная РК атмосферной перегонки нефти обычно имеет вверху ОО и затем по высоте несколько промежуточных ЦО. Из промежуточных орошений чаще применяют ЦО, располагаемые обычно под отбором бокового погона или использующие отбор бокового погона для создания ЦО с подачей последнего в колонну выше точки возврата паров из отпарной секции. В концентрационной секции сложных РК ВП мазута отвод тепла осуществляется преим. посредством ЦО.

При подводе тепла в низ РК кипятильником осуществляют доп. подогрев кубового продукта в выносном кипятильнике с паровым пространством (рибойлере), где он частично испаряется. Образовавшиеся пары возвращают под нижнюю тарелку РК. Характерной особенностью этого способа явл. обеспечение в кипятильнике постоянного уровня жид-сти и парового пространства над этой жид-стью. По своему разделительному действию кипятильник эквивалентен одной теор. тарелке. Этот способ подвода тепла в низ колонны наиб. широко применяется на установках фракционирования попутных нефт. и нефтезаводских газов, при стабилизации и отбензинивании нефтей, стабилизации бензинов прямой перегонки и вторичных процессов нефтеперераб.

При подводе тепла в низ колонны ТП часть кубового продукта прокачивается через ТП, и подогретая парожидкостная смесь (горячая струя) вновь поступает в низ колонны. Этот способ применяют при необходимости обеспечения сравнительно высокой t низа колонны, когда применение обычных теплоносителей (в. п. и др.) невозможно или нецелесообразно (напр., в колоннах отбензинивания нефти).

Выбор давл. и температурного режима в РК. При принятых значениях флегмового числа, числа и типа тарелок на экон. показатели процессов перегонки наиб. влияние оказывают давл. и температурный режим в колонне. Оба эти рабочих параметра тесно взаимосвязаны: нельзя оптимизировать, напр., только давл. без учета требуемого температурного режима и наоборот.

При оптимизации технол. параметров РК целесообразно выбрать такие значения давл. и t , к-рые:

- 1) обеспечивают состояние разделяемой системы, далекое от критического (иначе нельзя реализовать процесс рект-и), и возможно большее значение коэф. относительной летучести;
- 2) исключают возможность термодеструктивного разложения сырья и продуктов перегонки или кристаллизации их в аппаратах и коммуникациях;
- 3) позволяют использовать дешевые и доступные хладагенты для конденсации паров рект-та (вода, воздух) (напр., в стабилизационных РК) и теплоносители для нагрева и испарения кубовой жид-сти (напр., в. п. высокого давл.), а также уменьшить требуемые поверхности холодильников, конд-торов, ТО и кипятильников.

По величине давл. РК можно подразделить на след. типы:

- а) атмосферные, работающие при давл. несколько выше атмосферного (0,1...0,2 МПа), применяемые при перегонке стабилизированных или отбензиненных нефтей на топливные фр-и и мазут;
- б) вакуумные (глубоковакуумные), работающие под вакуумом (или глубоким вакуумом) при остаточном давл. в зоне питания (≈ 100 и 30 гПа соотв.), предназначенные для фракционирования мазута на вакуумный (глубоковакуумный) газойль или узкие масляные фр-и и гудрон;
- в) колонны, работающие под повышенным давл. (1...4 МПа), применяемые при стабилизации или отбензинивании нефтей, стабилизации газовых бензинов, бензинов перегонки нефти и вторичных процессов и фракционировании нефтезаводских или попутных нефт. газов.

Повышение или понижение давл. в РК сопровождается, как правило, соотв. повышением или понижением темпера-

турного режима. Так, для получения в кач-ве рект-та пропана требуемая t верха колонны при давл. 0,1 и 1,8 МПа составит соотв. -42 и $+55$ °С. Предпочтительность второго варианта рект-и очевидна, поскольку повышенное давл. позволяет использовать для конденсации паров пропана воду, а не спец. хладоагенты и дорогостоящие низкотемпературные системы охлаждения. Перегонка, напр., под вакуумом позволяет осуществить отбор без заметного разложения фр-й нефти, выкипающих при t , превышающих t нагрева сырья более чем на $100...150$ °С.

Температурный режим, наряду с давл., явл. одним из наиб. значимых параметров процесса, изменением к-рого регулируется кач-во продуктов рект-ии. Важнейшими точками регулирования явл. t поступающего сырья и выводимых из колонны продуктов рект-и.

Как показала практика экспл. пром. установок, перегонка нефти при атмосферном давл. осуществляется при t в зоне питания РК 320... 360 °С, а ВП мазута — при t на выходе из печи не выше 430 °С.

При перегонке с в. п. t кубового остатка обычно ниже t нагрева сырья на $20...30$ °С, а фр-й, уходящих из отпарных колонн, на $10...15$ °С по ср. с температурой, поступающей на отпаривание жидкости. При подводе тепла в низ РК через кипятильник t кубовой жид-сти должна быть на соотв. число градусов выше t поступающей жид-ти.

Особенности перегонки с в. п. Для подвода доп. тепла в низ атмосферной и вакуумной колонн пром. установок перегонки нефти такие способы, как кипятильник с паровым пространством или «горячая струя», неприемлемы по причине низкой термостабильности кубовых остатков — мазута и гудрона. В этой связи с целью создания требуемого парового орошения в отгонной секции этих колонн, а также испарения (отпаривания) низкокипящих фр-й нефти (попадающих в остаток в условиях однократного испарения в секции питания) на практике широко применяют перегонку с подачей в. п.

При вводе в. п. в отгонную секцию РК парциальное давл. паров снижается и создаются условия, при к-рых жид-сть оказывается как бы перегретой, что вызывает ее испарение (т. е. действие в. п. аналогично вакууму). При этом теплота,

необходимая для отпаривания паров, отнимается от самой жид-ти, в связи с чем она охлаждается.

Наиб. эффект испаряющего влияния перегретого в. п. проявл. при его расходе, равном 1,5...2,0% мас. на исходное сырье. Общий расход в. п. в атмосферные РК установок перегонки нефти составляет 1,2...3,5, а в ВК для перегонки мазута — 5...8% мас. на перегоняемое сырье.

Необходимо указать на след. недостатки применения в. п. в кач-ве испаряющего агента:

- увеличение затрат энергии (тепла и холода) на перегонку и конденсацию;
- повышение нагрузки колонн по парам, что приводит к увеличению диаметра аппаратов и уносу жид-сти между тарелками;
- ухудшение условий регенерации тепла в ТО;
- увеличение сопротивления и повышение давл. в колонне и др. аппаратах;
- обводнение нефтепр-тов и необходимость их послед. сушки;
- усиление коррозии нефтеаппаратуры и обр-е больших кол-в загрязненных сточных вод.

В этой связи в последние годы в мир. нефтеперераб. проявл. тенденция к существенному ограничению применения в. п. и к переводу установок на технологию сухой перегонки.

Лекция 11. Основное оборудование ректификационной колонны

Классификация РК и их КУ. Применяемые в нефте- и газоперераб. РК подразделяются:

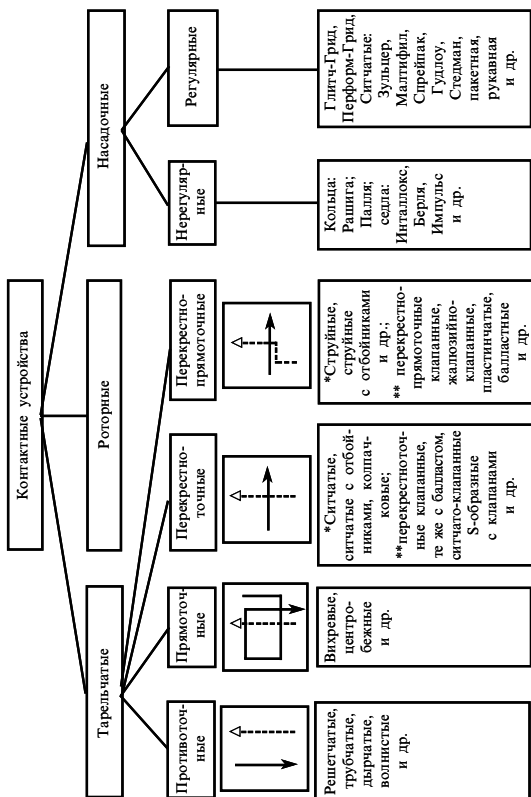
- 1) по назначению:
 - для АП и ВП нефти и мазута;
 - ВПБ;
 - стабилизации нефти, г. кон-тов, нестабильных бензинов;
 - фракционирования нефтезаводских, нефт. и прир. газов;
 - отгонки растворителей в процессах очистки масел;
 - разделения продуктов ТП и КП перераб. нефт. сырья и газов и т. д.;
- 2) по способу межступенчатой передачи жид-ти:
 - с переточными устр-вами (с одним, двумя или более);
 - без переточных устр-в (провального типа);
- 3) по способу организации контакта парогазовой и жидкой фаз:
 - тарельчатые;
 - насадочные;
 - роторные.

По типу применяемых КУ наиб. распространение получили тарельчатые, а также насадочные РК.

В РК применяются сотни разл. конструкций КУ, существенно различающихся по своим характеристикам и технико-экон. показателям. При этом в экспл. находятся, наряду с самыми совр. конструкциями, КУ таких типов (напр., желобчатые тарелки и др.), к-рые, хотя и обеспечивают получение целевых продуктов, но не могут быть рекомендованы для совр. и перспективных произ-в.

При выборе типа КУ обычно руководствуются след. показателями: произв-стью; гидравлическим сопротивлением; КПД; диапазоном рабочих нагрузок; возможностью работы на средах, склонных к обр-ю смолистых или др. отложений; мат-лосемкостью; простотой конструкции, удобством изготовления, монтажа и ремонта.

Чтобы легче ориентироваться во всем многообразии имеющихся конструкций, на рис. 4.2 мы приводим классификацию КУ.



* — с нерегулируемым, ** — регулируемым сечением контактирующих фаз.

Рис. 4.2. Классификация КУ массообменных процессов

Применяемые не только в ректификационных, но и абсорбционных и экстракционных процессах разделения смесей тарельчатые КУ подразделяются:

- по способу организации относительного движения потоков контактирующих фаз — на противоточные, прямоточные, перекрестноточные и перекрестнопрямоточные;
- по регулируемости сечения контактирующих фаз — на тарелки с нерегулируемым и регулируемым сечениями.

Насадочные КУ принято подразделять на нерегулярные и регулярные.

Противоточные тарелки характеризуются высокой производительностью по жидкости, простотой конструкции и малой металлоемкостью. Основным их недостатком — низкая эффективность и узкий диапазон устойчивой работы, неравномерное распределение потоков по сечению колонны, что существенно ограничивает их применение.

Прямоточные тарелки отличаются повышенной производительностью, но умеренной эффективностью разделения, повышенным гидравлическим сопротивлением и трудоемкостью изготовления, они предпочтительны для применения в процессах разделения под давлением.

К перекрестноточным типам тарелок, получившим в переработке нефти и газа преим. применение, относятся:

- 1) тарелки с нерегулируемым сечением контактирующих фаз: ситчатые, ситчатые с отбойниками, колпачковые с круглыми, прямоугольными, шестигранными, S-образными, желобчатыми колпачками (рис. 4.3а–д);
- 2) тарелки с регулируемым сечением: клапанные с капсульными, дисковыми, пластинчатыми, дисковыми эжекторными клапанами; клапанные с балластом; комб. колпачково-клапанные (напр., S-образные и ситчатые с клапаном) (рис. 4.3е–к) и др.

Перекрестноточные тарелки (за исключением ситчатых) характеризуются наиб. разделительной способностью, поскольку время пребывания жидкости на них наиб. по сравнению с др. типами тарелок. К недостаткам колпачковых тарелок следует отнести низкую удельную производительность, относительно высокое гидравлическое сопротивление, большую металлоемкость, сложность и высокую стоимость изготовления.

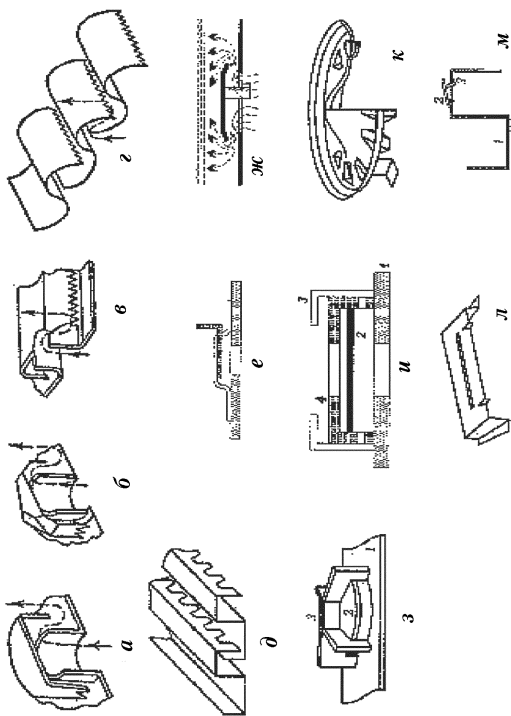


Рис. 4.3. Типы нек-рых колпачков и клапанов:

колпачки: а — круглый; б — шестигранный; в — прямоугольный; г — желобчатый; д — S-образный; е — прямоугольный; ж — круглый с нижним ограничителем; з — то же с верхним ограничителем; и — балластный; к — дисковый эжекционный перекрестноточный; л — пластинчатый перекрестно-прямоточный; м — S-образный колпачок с клапаном; 1 — диск тарелки; 2 — клапан; 3 — ограничитель; 4 — балласт

Ситчатые тарелки с отбойниками имеют относительно низкое гидравлическое сопротивление, повышенную производительность, но более узкий рабочий диапазон по сравнению с колпачковыми тарелками. Применяются преимущественно в ВК.

Клапанные и балластные тарелки получают в последнее время все более широкое распространение, особенно для работы в условиях значающихся скоростей газа, и постепенно вытесняют старые конструкции КУ. Принцип действия тарелок с клапанами различной формы состоит в том, что свободно лежащий над отверстием в тарелке клапан автоматически регулирует величину площади зазора между клапаном и плоскостью тарелки в зависимости от газопаровой нагрузки и тем самым поддерживает постоянной (в пределах высоты подъема клапана) скорость газа и, следовательно, гидравлическое сопротивление тарелки в целом. Высота подъема клапана ограничивается высотой ограничителя (кронштейна, ножки).

Балластные тарелки отличаются по устройству от клапанных тем, что в них между легким клапаном и ограничителем установлен более тяжелый, чем клапан, балласт. Клапан начинает приподниматься при небольших скоростях газа или пара. С дальнейшим увеличением скорости газа клапан упирается в балласт и затем поднимается вместе с ним. В результате балластная тарелка, по сравнению с чисто клапанной, значающе раньше вступает в работу, имеет более широкий рабочий диапазон, более высокую (на 15...20%) эффективность разделения и пониженное (на 10...15%) гидравлическое сопротивление.

Более прогрессивны и эффективны, по сравнению с колпачковыми, комбинированные колпачково-клапанные тарелки. Так, S-образная тарелка с клапаном работает следующим образом: при низких скоростях газ (пар) барботирует преимущественно через прорези S-образных элементов, и при достижении некоторой скорости газа включается в работу клапан. Такая двухстадийная работа тарелки позволяет повысить производительность РК на 25...30% и сохранить высокую эффективность разделения в широком диапазоне рабочих нагрузок.

Перекрытно-прямоточные тарелки отличаются от перекрыточных тем, что в них энергия газа (пара) используется

для организации направленного движения жид-сти по тарелке, тем самым устраняется поперечная неравномерность и обратное перемешивание жид-сти на тарелке и в рез-те повышается произв-ть колонны. Однако эффективность контакта в них несколько меньше, чем в перекрестноточных тарелках.

Среди клапанных тарелок нового поколения можно отметить дисковые эжекционные (перекрестноточные) и пластинчатые перекрестно-прямоточные тарелки, внедрение к-рых на ряде НПЗ страны позволило улучшить технико-экон. показатели установок перегонки нефти (рис. 4.3к, л)*.

Эжекционная клапанная тарелка представляет собой полотно с отверстиями ($\varnothing 90$ мм) и переливными устр-вами. В отверстия полотна тарелок устанавливаются клапаны, представляющие собой вогнутый диск ($\varnothing 110$ мм) с просечными отверстиями (каналами) для эжекции жид-сти, имеющий распределительный выступ для равномерного стока жид-сти в эжекционные каналы. Клапаны имеют 4 ограничительные ножки и 12 эжекционных каналов. Они изготавливаются штамповкой из нержавеющей стали толщиной 0,8..1,0 мм. Масса клапана = 80...90 г (а капсульного с паровым пространством — 5...6 кг). При *min* нагрузках по парам клапаны работают в динамическом режиме. При увеличении нагрузки клапаны приподнимаются в пределе до упора ограничителей и начинается эжекция жид-сти над клапанами, что способствует более интенсивному перемешиванию жид-сти в надклапанном пространстве. Распределительный выступ на клапане при остановке колонны способствует полному стоку жид-сти с тарелки. Опытнo-пром. испытания показали их высокие экпл. достоинства: устойчивость и равномерность работы в широком диапазоне нагрузок без уноса жид-сти; исключительно высокий КПД ($\approx 80...100\%$), высокая произв-сть, превышающая на $\approx 20\%$ произв-ть колпачковых тарелок, и т. д.

Сравнение эффективности нек-рых конструкций тарельчатых КУ приведено на рис. 4.4. Видно, что лучшими показателями по гидравлическому сопротивлению обладают ситчатые и S-образные тарелки с клапанами, а по КПД — клапанная балластная и S-образная с клапаном.

* Разработаны и внедрены на Ново-Уфимском НПЗ.

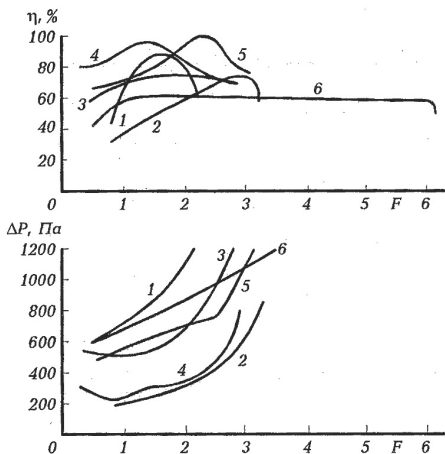


Рис. 4.4. Зависимость КПД (η) и гидравлического сопротивления (Δp) тарелок нек-рых типов от F-фактора ($F = \omega \sqrt{\rho}$), где ω — скорость пара, ρ — плотн. пара. Типы тарелок: 1 — из S-образных коллачков; 2 — ситчатая с отбойником; 3 — клапанная перекрестно-прямоточная; 4 — S-образная с клапаном; 5 — клапанная баластная; 6 — вихревая

Следует отметить, что универсальных конструкций тарелок не существует. При выборе конкретного типа тарелок следует отдать предпочтение той конструкции, осн. (не обязательно все) показатели эффективности к-рой в наиб. степ. удовлетворяют требованиям, предъявляемым исходя из функционального назначения РК. Так, в вакуумных РК предпочтительно применение КУ, имеющих как можно меньшее гидравлическое сопротивление.

Насадочные колонны применяются преим. в малотоннажных произ-вах и при необходимости проведения массообменных процессов с малым перепадом давл.

К насадкам предьявл. след. осн. требования: большая удельная поверхность; хорошая смачиваемость жид-стью; малое гидравлическое сопротивление; равномерность распределения жидких и газовых (паровых) потоков; высокие хим. стойкость и мех. прочность; низкая стоимость.

Насадок, полностью удовлетворяющих всем указанным требованиям, не существует, поскольку некоторые из требований противоречивы. При нормальной экспл. насадочных колонн массообмен происходит в осн. в пленочном режиме на смоченной жид-стью поверхности насадок. Естественно, чем больше удельная поверхность насадки, тем эффективнее массообменный процесс. Однако насадки с высокой удельной поверхностью характ-ся повышенным гидравлическим сопротивлением. В хим. пром-сти и нефтегазоперераб. применяют разнообразные по форме и размерам насадки, изготавливаемые из разл. мат-лов (керамика, фарфор, сталь, пластмассы и др.) (рис. 4.5).

Осн. недостаток нерегулярных (насыпных) насадок, ограничивающий их применение в крупнотоннажных произ-вах, — неравномерность распределения контактирующих потоков по сечению аппарата. Регулярные насадки, изготавливаемые из сетки, перфорированного метал. листа, многослойных сеток и т. д., обеспечивают более однородное, по ср. с традиционными насадками из колец и седел, распределение жид-сти и пара (газа) в колоннах. Они обладают исключительно важным достоинством — низким гидравлическим сопротивлением — в пределе до 1...2 мм рт. ст. (130...260 Па) на 1 теор. тарелку. По этому показателю они знач. превосходят любой из типов тарельчатых КУ. В этой связи в последние годы за рубежом и в нашей стране начата широкая науч.-иссл. разработка самых эффективных и перспективных конструкций регулярных насадок и широкому применению их в крупнотоннажных произ-вах, в т. ч. в таких процессах нефтеперераб., как вакуумная и ГВП мазутов. На НПЗ ряда развитых капиталистических стран ВК установок перегонки нефти в наст. время оснащены регулярными насадками, что позволяет обеспечить глубокий вакуум в колоннах, существенно увеличить отбор ВГ и достичь $t_{к.к.}$ до 600 °С.

КВСС. Заданная глубина вакуума в ВК создается с помощью КВСС установок АВТ путем конденсации паров, уходящих с верха колонн, и эжектирования неконденсирующихся газов и паров (в. п., H_2S , CO_2 , легк. фр-и и продукты термического распада сырья и воздух, поступающий через неплотности КВСС).

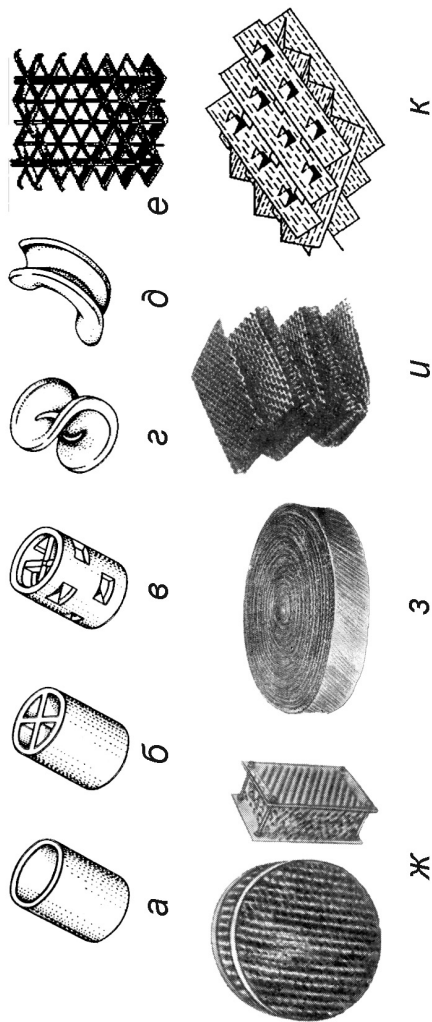


Рис. 4.5. Типы несадов:
 кольца: а — Рашига; б — Лессинга; в — Палля; седла: г — Берля; д — «Инталлокс»; ситчатые и из перфорированного метал. листа:
 е — «Спейпак», ж — Зульцер; з — Гудлоу; и — складчатый кубик; к — Перформ-Грид

КВСС совр. установок АВТ состоит из системы конденсации, системы вакуумных насосов, БТ, газосепаратора и сборника конд-та.

Для конденсации паров на практике применяются след. два способа:

- 1) конденсация с ректификацией в верхней секции ВК посредством:
 - верхнего ЦО;
 - ОО;
- 2) конденсация без рект-ии вне колонны в выносных конд-торах-холодильниках:
 - поверхностного типа (ПКХ) теплообменом с водой или воздухом;
 - баром. типа (БКС) смешением с водой или газойлем, выполняющим роль хладоагента и абсорбента;
 - в межступенчатых конд-торах, устанавливаемых непосредственно в ПЭК, — водой.

Для создания достаточно глубокого вакуума в колонне не обязательно использование одновр. всех перечисленных выше способов конденсации. Так, не обязательно включение в КВСС обоих способов конденсации паров с ректификацией в верхней секции колонны: для этой цели вполне достаточно одного из них. Однако верхнее ЦО знач. предпочтительнее и находит более широкое применение, поскольку по ср. с ОО позволяет более полно утилизировать тепло конденсации паров, поддерживать на верху ВК оптимально низкую t в пределах 60...80 °С, тем самым знач. уменьшить объем паров и газов. Из способов конденсации паров без рект-ии вне колонны на установках АВТ старых поколений применялись преим. БКС, характеризующиеся низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью теплообмена, кроме того, при этом отпадает необходимость в использовании газосепаратора. Существенный недостаток БКС — загрязнение нефтепр-том и серов-дом оборотной воды при использовании последней как хладоагента. В этой связи более перспективно использование в кач-ве хладоагента и одновр. абсорбента охлажденного ВГ. По экологическим требованиям в КВСС совр. высокопроизводительных установок АВТ, как правило, входят только ПКХ в сочетании с газосепаратором.

В кач-ве вакуум-насосов в наст. время применяют струйные насосы — 1- и преим. 2- или 3-ступенчатые эжекторы на в. п. с промежуточной его конденсацией (ПЭН). ПЭК вакуумные насосы обладают рядом принципиальных недостатков (низкий КПД, знач. расход в. п. и охлажденной воды для его конденсации, загрязнение охлаждающей воды и воздушного бассейна и т. д.).

По признаку связи с окружающей средой различают сборники конд-та открытого типа — баром. колодцы и закрытого типа — емкости-сепараторы. Вместо широко использовавшихся ранее баром. колодцев на совр. установках АВТ применяют сборники преим. закрытого типа, обеспечивающие более высокую экологическую безопасность для обслуживающего персонала.

КВСС установок АВТ обязательно включают БТ высотой не менее 10 м, к-рая выполняет роль гидрозатвора между окружающей средой и ВК.

В последние годы на ВК ряда НПЗ (Московском, Мозырском, Мажейкйском, Комсомольском, «Уфанефтехиме» и др.) внедрена и успешно эксплуатируется новая высокоэффективная экологически чистая КВСС с использованием жидкостного струйного устр-ва — ВГЦ агрегата. В ВГЦ агрегате конденсация паров и охлаждение газов осуществляется не водой, а охлаждающей рабочей жид-стью (применительно к АВТ — газойлевой фр-ей, отводимой из ВК). По ср. с традиционным способом создания вакуума с использованием паровых эжекторов, КВСС на базе ВГЦ агрегатов обладает след. преимуществами:

- не требует для своей работы расхода пара;
- экологически безопасна, работает с низким уровнем шума, не образует загрязненных сточных вод;
- создает более глубокий вакуум (до 67 Па, или 0,5 мм рт. ст.);
- полностью исключает потери нефтепр-тов и газов, отходящих с верха ВК;
- знач. уменьшает потребление энергии и экспл. затраты на тонну сырья;
- позволяет дожимать газы разложения до давл., необходимого для подачи их до установок сероочистки.

Принципиальная технол. схема КВСС для перспективных установок АВТ с использованием ВГЦ агрегатов приведена на рис. 4.6.

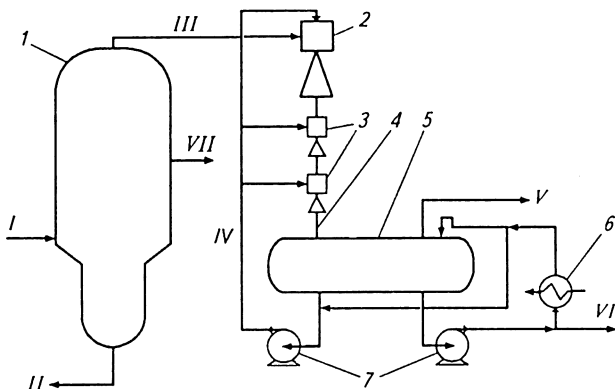


Рис. 4.6 — Схема многоступенчатой системы создания вакуума с жидкостными эжекторами:

1 — колонна; 2 — жидкостный эжектор; 3 — промежуточные эжекторы; 4 — стояк; 5 — разделительная емкость; 6 — холодильник 7 — насосы; I — сырье-мазут; II — гудрон; III — несконденсированные пары и газы; IV — циркулирующий нефтепр-т; V — газ; VI — избыток нефтепр-та; VII — дистилляты

Лекция 12. Технология атмосферной перегонки нефти

Типы пром. установок. Технол. установки перегонки нефти предназначены для разделения нефти на фр-и и послед. перераб. или использования их как компонентов товарных нефтепр-тов. Они составляют основу всех НПЗ. На них вырабатываются практ. все компоненты МТ, СМ, сырье для вторичных процессов и для нефтехим. произ-в. От их работы зависят ассортимент и кач-во получаемых компонентов и технико-экон. показатели послед. процессов переработки нефт. сырья. Процессы перегонки нефти осуществляют на т. н. атмосферных трубчатых (АТ) и вакуумных трубчатых (ВТ) или атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках.

В зависимости от направления использования фр-й установки перегонки нефти принято именовать топливными, масляными или топливно-масляными и соотв. этому — варианты переработки нефти.

На установках АТ осуществляют неглубокую перегонку нефти с получением топливных (бензиновых, керосиновых, дизельных) фр-й и мазута. Установки ВТ предназначены для перегонки мазута. Получаемые на них газойлевые, масляные фр-и и гудрон используют в кач-ве сырья процессов послед. (вторичной) переработки их с получением топлив, СМ, кокса, битумов и др. нефтепр-тов.

Совр. процессы перегонки нефти явл. комб. с процессами обезвоживания и обессоливания, вторичной перегонки и стабилизации бензиновой фр-и: ЭЛОУ-АТ, ЭЛОУ-АВТ, ЭЛОУ-АВТ-вторичная перегонка и т. д.

Диапазон мощн. отеч. установок перегонки нефти — от 0,5 до 8 млн т/год. До 1950 г. *max* мощн. наиб. распространенных установок АТ и АВТ составляла 500...600 тыс. т/год. В 1950–1960 гг. проектировались и строились установки мощн. 1; 1,5; 2 и 3 млн т/год. В 1967 г. ввели в экспл. высокопроизводительную установку АВТ мощн. 6 млн т/год. Преимущества установок большой единичной мощн. очевидны: высокая произв-ть труда и низкие кап. и экспл. затраты по ср. с установками малой произв-сти.

Еще более существенные экон. преимущества достигаются комбинированием АТ и АВТ (или ЭЛОУ-АТ и ЭЛОУ-

АВТ) с другими технол. процессами, такими как газофракционирование, ГО топливных и газойлевых фр-й, КР, КК, очистка масляных фр-й и т. д.

Надо отметить, что старые установки малой мощн. подверглись модернизации с увеличением их мощн. в 2...2,5 раза и более по ср. с проектной.

Поскольку в экспл. находятся АТ и АВТ довоенного и послед. поколений, отеч. установки перегонки нефти характ-ся большим разнообразием схем перегонки, широким ассортиментом получаемых фр-й. Даже при одинаковой произв-ти РК имеют разные размеры, неодинаковое число и разные типы тарелок; по разному решены схемы теплообмена, холодного, горячего и циркуляционного орошения, а также вакуумсоздающей системы. В этой связи ниже будут представлены лишь принципиальные технол. схемы отдельных блоков (секций), входящих в состав высокопроизводительных совр. типовых установок перегонки нефти.

Блок АП нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6. При выборе технол. схемы и режима АП нефти руководствуются гл. обр. ее ФС, и пр. вс. содерж-ем в ней газов и бензиновых фр-й.

Перегонку стабилизированных нефтей постоянного состава с небольшим кол-вом растворенных газов (до 1,2% по C_4 включительно), относительно невысоким содерж-ем бензина (12...15%) и выходом фр-й до 350 °С не более 45% энергетически наиб. выгодно осуществлять на установках (блоках) АТ по схеме с однократным испарением, т. е. с одной сложной РК с боковыми отпарными секциями. Установки такого типа широко применяются на зарубежных НПЗ. Они просты и компактны, благодаря осуществлению совместного испарения легк. и тяж. фр-й требуют *min t* нагрева нефти для обеспечения заданной доли отгона, характ-ся низкими энергетическими затратами и металлоемкостью. Осн. их недостаток — меньшая технол. гибкость и пониженный (на 2,5...3,0%) отбор светлых нефтепр-тов, кроме того, по ср. с 2-колонной схемой, они требуют более качественной подготовки нефти.

Для перегонки легк. нефтей с высоким содерж-ем р-римых газов (1,5... 2,2%) и бензиновых фр-й (до 20...30%) и фр-й до 350 °С (50...60%) целесообразно применять АП

двухкратного испарения, т. е. установки с предварительной отбензинивающей колонной и сложной РК с боковыми отпарными секциями для разделения частично отбензиненной нефти на топливные фр-и и мазут.

2-колонные установки АП нефти получили в отеч. нефтеперераб. наиб. распространение. Они обладают достаточной технол. гибкостью, универсальностью и способностью перерабатывать нефти разл. ФС, т. к. первая колонна, в которой отбирается 50...60% бензина от потенциала, выполняет функции стабилизатора, сглаживает колебания в ФС нефти и обеспечивает стабильную работу осн. РК. Применение отбензинивающей колонны позволяет также снизить давл. на сырьевом насосе, предохранить частично сложную колонну от коррозии, разгрузить печь от легк. фр-й, тем самым несколько уменьшить ее требуемую тепловую мощность.

Недостатками 2-колонной АТ явл. более высокая t нагрева отбензиненной нефти, необходимость поддержания t низа первой колонны горячей струей, на что требуются затраты доп. энергии. Кроме того, установка оборудована доп. аппаратурой: колонной, насосами, конд-торами-холодильниками и т. д.

Блок АП нефти высокопроизводительной, наиб. распространенной в нашей стране установки ЭЛОУ-АВТ-6 функционирует по схеме 2-кратного испарения и 2-кратной рект-и (рис. 4.7).

Обезвоженная и обессоленная на ЭЛОУ нефть дополнительно подогревается в ТО и поступает на разделение в колонну частичного отбензинивания. Уходящие с верха этой колонны углев-дный газ и легк. бензин конденсируются и охлаждаются в аппаратах воздушного и водяного охлаждения и поступают в емкость орошения. Часть конд-га возвращается на верх К-1 в кач-ве ОО. Отбензиненная нефть с низа К-1 подается в трубчатую печь 4, где нагревается до требуемой t и поступает в атмосферную К-2. Часть отбензиненной нефти из печи 4 возвращается в низ колонны 1 в кач-ве горячей струи. С верха К-2 отбирается тяж. бензин, а сбorkу через отпарные колонны К-3 выводятся топливные фр-и 180...220 (230), 220(230)...280 и 280...350 °С. К-2 кроме ОО имеет 2 ЦО, к-рыми отводится тепло ниже тарелок отбора

фр-й 180...220 и 220...280 °С. В нижние части атмосферной и отпарных колонн подается перегретый в. п. для отпарки легкокипящих фр-й. С низа К-2 выводится мазут, к-рый направляется на блок ВП.

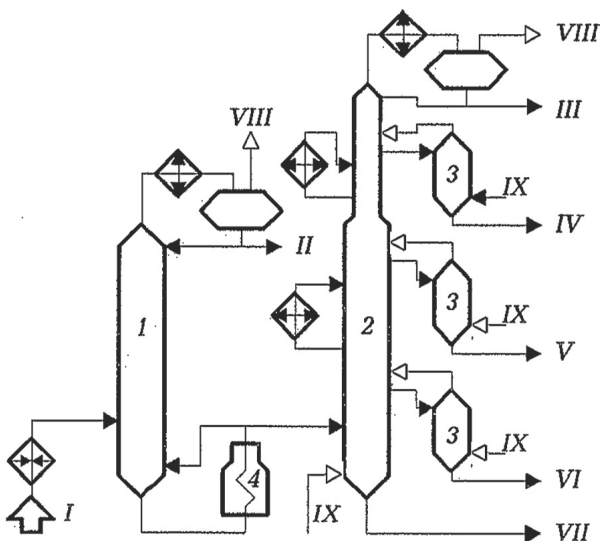


Рис. 4.7. Принцип. схема блока АП нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6:
 I — нефть с ЭЛОУ; II — легк. бензин; III — тяж. бензин; IV — фр-я 180...220 °С; V — фр-я 220...280 °С; VI — фр-я 280...350 °С; VII — мазут; VIII — газ; IX — в. п.

Ниже приведены мат. баланс, технол. режим и характеристика РК блока АП нефти (типа самотлорской) *.

* В зависимости от типа перегоняемой нефти и структуры выпуска товарных нефтепр-тов на разных НПЗ получают фр-и, несколько отличающиеся по температурным пределам выкипания.

Материальный баланс блока АТ

	Поступило, %	
Нефть		100
	Получено, % на нефть,	
Газ и нестабильный бензин (н. к. — 180 °С)		19,1
Фр-и:		
180...220 °С		7,4
220...280 °С		11,0
280...350 °С		10,5
Мазут		52,0

Технологический режим работы блока АТ

	Колонна частичного отбензинивания нефти	
$t, ^\circ\text{C}$		
питания		205
верха		155
низа		240
в емкости орошения		70
Давл., МПа		0,5
Кратность ОО, кг/кг		0,6 : 1
	Атмосферная колонна	
$t, ^\circ\text{C}$		
питания		365
верха		146
вывода фр-й:		
180...220 °С		196
220...280 °С		246
280...350 °С		312
низа		342
Давл., МПа		0,25
Кратность ОО, кг/кг		1,4 : 1

Характеристика РК

	диа- метр, м	число тарелок*
Колонна частичного отбензинивания нефти, в т. ч.	5	24
концентрационная часть		12
отгонная часть		10
Атмосферная колонна		
верхняя часть	5	15
ср. часть	7	23
нижняя часть	7	5
Отгонные колонны	2	по 10

* Тип тарелки — клапанная перекрестно-прямоточная.

Практикой экспл. пром. установок АТ и АВТ были выявлены след. недостатки схемы, показанной на рис. 4.7:

- не обеспечиваются проектные показатели по t подогрева нефти на входе в К-1, тем самым и по отбору легк. бензина в ней;
- способ регулирования t низа К-1 посредством горячей струи через печь требует повышенных энергозатрат на циркуляцию отбензиненной нефти.

Для интенсификации работы К-1 на ряде НПЗ были переобвязаны ТО по сырью и теплоносителю с целью повышения t подогрева нефти на входе в К-1. На одном НПЗ внедрена энергосберегающая технология отбензинивания нефти, к-рая отличается тем, что часть поступающей в К-1 исходной обессоленной нефти нагревается в конвекционной камере печи (атмосферной или вакуумной) до 180°C (вместо 205°C) и подается вторым потоком в секцию питания, а в низ К-1 в кач-ве испаряющего агента подается в. п. ($\approx 0,7\%$ мас.).

Блок стабилизации и ВПБ установки ЭЛОУ-АВТ-6.

Прямогонные бензины должны сначала подвергаться стабилизации с выделением сухого (C_1-C_2) и сжиженного (C_2-C_4) газов и послед. их рациональным использованием.

Для послед. перераб. стабилизированные бензины подвергаются вторичной перегонке на фр-и, направляемые как сырье процессов КР с целью получения ВО компонента АБ или индивид. аренов — бензола, толуола и ксилолов. При производстве ареновых углевод. исходный бензин разделяют на след. фр-и с температурными пределами выкипания: $62\dots 85^{\circ}\text{C}$ (бензолную), $85\dots 105$ (120°C) (толуольную) и 105 (120) $\dots 140^{\circ}\text{C}$ (ксилольную). При топливном направлении переработки прямогонные бензины достаточно разделить на 2 фр-и: н. к. — 85°C и $85\dots 180^{\circ}\text{C}$.

Для стабилизации и вторичной перегонки прямогонных бензинов с получением сырья КР топливного направления применяют в осн. 2-колонные схемы, включающие колонну стабилизации и колонну ВПБ на фр-и н. к. — 85 и $85\dots 180^{\circ}\text{C}$. Наиб. экономически выгодной схемой разделения стабилизированного бензина на узкие аренообразующие фр-и признана последовательно-параллельная схема соед. колонн вторичной перегонки, как это принято в блоке ста-

билизации и вторичной перегонки установки ЭЛОУ-АВТ-6 (рис. 4.8).

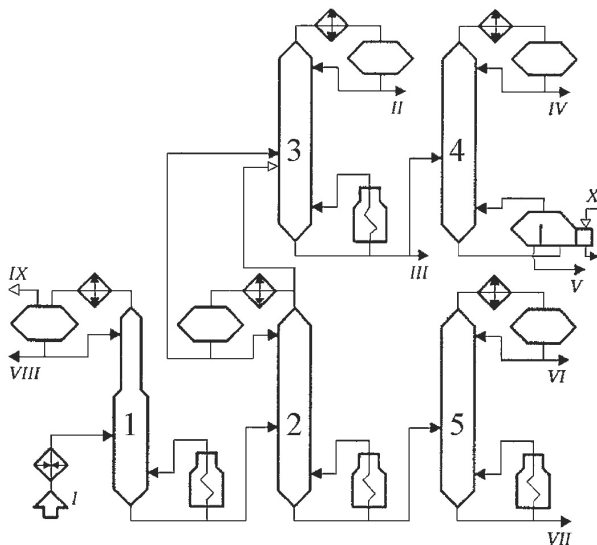


Рис. 4.8. Принципиальная схема блока стабилизации и ВПБ установки ЭЛОУ-АВТ-6:

1 — колонна стабилизации; 2-5 — колонна вторичной перегонки; I — нестабильный бензин; II — фр-я C_5 — 62°C; III — фр-я 65...105°C; IV — фр-я 62...85°C; V — фр-я 85...105°C; VI — фр-я 105...140°C; VII — фр-я 140...180°C; VIII — сжиженная фр-я C_2-C_4 ; IX — сухой газ (C_1-C_2); X — в. п.

В соответствии с этой схемой прямогонный бензин после стабилизации в К-1 разделяется сначала на 2 промежуточные фр-и (н. к. — 105°C и 105...180°C), каждая из к-рых затем направляется на послед. разделение на узкие целевые фр-и.

Как видно из рис. 4.8, нестабильный бензин из блока АТ после нагрева в ТО поступает в колонну стабилизации (дебутанизатор) I. С верха этой колонны отбирают сжиженные газы C_2-C_4 . Из стабильного бензина в К-2 отбирают фр-ю $C_5-105^\circ\text{C}$, к-рую направляют в К-3. Кроме того, часть па-

ров верха К-2 подают без конденсации в К-3. С верха К-3 отбирают фр-ю $C_5-62^\circ\text{C}$, с куба — $62\dots 105^\circ\text{C}$, к-рая может выводиться с установки как целевая либо направляться в К-4 для разделения на фр-и $62\dots 85^\circ\text{C}$ (бензолную) и $85\dots 105^\circ\text{C}$ (толуольную).

Остаток К-2 — фр-ю $105\dots 180^\circ\text{C}$ — направляют на разделение в К-5 на фр-и $105\dots 140^\circ\text{C}$ и $140\dots 180^\circ\text{C}$.

Тепло в низ К-4 подводится через кипятильник, а остальных колонн вторичной перегонки (2, 3 и 5) — с горячей струей подогретого в печи кубового остатка этих колонн.

Материальный баланс блока ВПБ

Поступило, % на нефть:	
нестабильный бензин	19,1
Получено, % на нефть:	
сухой газ (C_1-C_2)	0,2
сжиженный газ (C_2-C_4)	1,13
фр-я $C_5-62^\circ\text{C}$	2,67
фр-я $62\dots 105^\circ\text{C}$	6,28
фр-я $105\dots 140^\circ\text{C}$	4,61
фр-я $140\dots 180^\circ\text{C}$	4,21

Технологический режим и характеристика РК блока стабилизации и ВПБ

	№ колонны				
	1	2	3	4	5
$t, ^\circ\text{C}$					
питания	145	154	117	111	150
верха	75	134	82	96	132
низа	190	202	135	127	173
в емкости орошения	55	97	60	80	110
Кратность орошения, кг/кг	3,5 : 1	1,3 : 1	4 : 1	2,2 : 1	2,4 : 1
Давл., МПа	1,1	0,45	0,35	0,20	0,13
Диаметр, м					
верхняя часть	2,8	3,6	3,6	2,8	4,0
нижняя часть	3,6	—	—	—	—
Число тарелок	40	60	60	60	60

Лекция 13. Технология вакуумной перегонки мазута (установки ЭЛОУ-АВТ-6)

Основное назначение установки (блока) ВП мазута топливного профиля — получение ВГ широкого ФС (350... 500 °С), используемого как сырье установок КК, ГК или пиролиза и в нек-рых случаях — ТК с получением дистил. крекинг-остатка, направляемого далее на коксование с целью получения высококач-венных нефт. коксов.

О четкости разделения мазута обычно судят по ФС и цвету ВГ. Последний показатель косвенно характеризует содерж-е САВ, т. е. коксуемость и содерж-е металлов. Металлы, особенно никель и ванадий, оказывают отрицательное влияние на активность, селективность и срок службы кат-ров процессов ГО и КП газойлей. Поэтому при экспл. пром. установок ВТ исключительно важно уменьшить унос жид-сти (гудрона) в концентрационную секцию ВК в виде брызг, пены, тумана и т. д. В этой связи ВК по топливному варианту имеют при небольшом числе тарелок (или невысоком слое насадки) развитую питательную секцию: отбойники из сеток и промывные тарелки, где организуется рециркуляция затемненного продукта. Для предотвращения попадания МОС в ВГ иногда в сырье в небольших кол-вах вводят антипенную присадку типа силоксан.

В процессах ВП, помимо проблемы уноса жид-сти, усиленное внимание уделяется обеспечению благоприятных условий для *тах* отбора целевого продукта без заметного его разложения. Многолетним опытом экспл. пром. установок ВТ установлено, что нагрев мазута в печи выше 420...425 °С вызывает интенсивное обр-е газов разложения, закоксовывание и прогар труб печи, осмоление ВГ. При этом чем тяжелее нефть, тем более интенсивно идет газообр-е и термодеструкция высокомолекулярных соед. сырья. Вследствие этого при нагреве мазута до *тах* допустимой *t* уменьшают время его пребывания в печи, устраивая многопоточные змеевики (до 4), применяя печи двустороннего облучения, в змеевик печи подают в.п. и уменьшают длину трансферного трубопровода (между печью и ВК). Для снижения *t* низа колонны организуют рецикл (квенчинг) частично охлажденного гудрона. С целью снижения давл. на участке испарения печи

концевые змеевики выполняют из труб большего диаметра и уменьшают перепад высоты между вводом мазута в колонну и выходом его из печи. В ВК применяют ограниченное кол-во тарелок с низким гидравлическим сопротивлением или насадку; используют вакуумсоздающие системы, обеспечивающие достаточно глубокий вакуум. Кол-во тарелок в отгонной секции также должно быть ограничено, чтобы обеспечить малое время пребывания нагретого гудрона. С этой целью однор. уменьшают диаметр куба колонн.

В процессах ВП мазута по топливному варианту преим. используют схему однократного испарения, применяя одну сложную РК с выводом дистил. фр-й через отпарные колонны или без них. При использовании отпарных колонн по высоте осн. ВК организуют несколько ЦО.

Принципиальная схема блока ВП мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6 приведена на рис. 4.9.

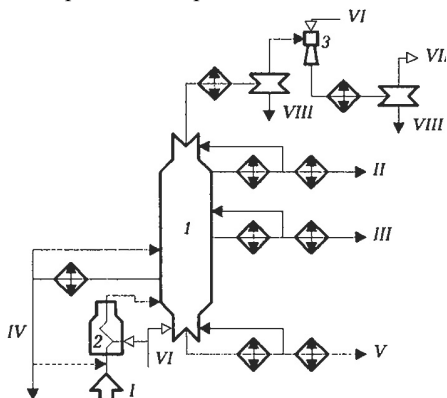


Рис. 4.9. Принципиальная схема блока ВП мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6: 1 — ВК; 2 — вакуумная печь; 3 — пароежекторный вакуумный насос; I — мазут из АТ; II — легк. ВГ; III — ВГ; IV — затемненная фр-я; V — гудрон; VI — в. п.; VII — газы разложения; VIII — конд-т (вода или нефтепр-т)

Мазут, отбираемый с низа атмосферной колонны блока АТ, прокачивается параллельными потоками через печь 2 в ВК-1. Смесь нефт. и водяных паров, газы разложения

(и воздух, засасываемый через неплотн.) с верха ВК поступают в вакуумсоздающую систему 3. Верхним боковым погоном ВК отбирают фр-ю легк. ВГ (соляр). Часть его после охлаждения в ТО возвращается на верх колонны в кач-ве верхнего ЦО.

Вторым боковым погоном отбирают широкую газойлевую (масляную) фр-ю. Часть ее после охлаждения используется как ср. ЦО ВК. Балансовое кол-во целевого продукта ВГ после ТО и холодильников выводится с установки и направляется на дальнейшую перераб.

С нижней тарелки концентрационной части колонны выводится затемненная фр-я, часть к-рой используется как нижнее ЦО, часть может выводиться с установки или использоваться как рецикл вместе с загрузкой вакуумной печи.

С низа ВК отбирается гудрон и после охлаждения направляется на дальнейшую перераб. Часть гудрона после охлаждения в ТО возвращается в низ колонны в кач-ве квенчинга. В низ ВК и змеевик печи подается в. п.

Технологический режим в вакуумной колонне

$t, ^\circ\text{C}$:		
Питания		395
Верха		125
Низа		352
Вывода:		
легк. ВГ		195
широкого ВГ		260
затемненной фр-и		300
Давл. наверху (абс.), кПа		8,0

Характеристика вакуумной колонны

	Диаметр, м	Число тарелок
Верхняя часть	6,4	4
Ср. часть	9,0	10
Нижняя часть	4,5	4

Материальный баланс блока ВП

	Поступило, % на нефть:	
Мазут		52
	Получено, % на нефть:	
Легкий ВГ		1,2
ВГ		22,0
Гудрон		28,8

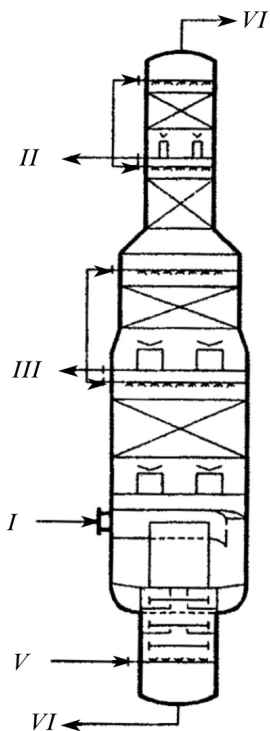


Рис. 4.10. Принципиальная конструкция противоточной насадочной колонны фирмы «Гримма» (ФРГ):
 I — мазут; II — легк. вакуумный дистиллят; III — ГВГ; IV — гудрон; V — в. п.; VI — газы и пары в вакуумсоздающей системе

ВПи ГВП мазута в насадочных колоннах. В последние годы в мир. нефтеперераб. все более широкое распространение при ВП мазута получают насадочные КУ регулярного типа, обладающие, по ср. с тарельчатыми, наиб. важным преимуществом — весьма низким гидравлическим сопротивлением на ед. теор. тарелки. Это достоинство регулярных насадок позволяет конструировать вакуумные РК, способные обеспечить либо более глубокий отбор газойлевых (масляных) фр-й с $t_{к.к.}$ вплоть до 600 °С, либо при заданной глубине отбора существенно повысить чистоту фракционирования масляных дистиллятов.

Применяемые в наст. время высокопроизводительные ВК с регулярными насадками по способу организации относительного движения контактирующих потоков жид-сти и пара можно подразделить на след. 2 типа:

- противоточные;
- перекрестноточные.

Противоточные ВК с регулярными насадками конструктивно мало отличаются

от традиционных малотоннажных насадочных колонн: только вместо насадок насыпного типа устанавливаются блоки или модули из регулярной насадки и устр-ва для обеспече-

ния равномерного распределения жидкостного орошения по сечению колонны. В сложных колоннах число таких блоков (модулей) равно числу отбираемых фр-й мазута.

На рис. 4.10 представлена принципиальная конструкция насадочной ВК противоточного типа фирмы «Гримма» (ФРГ). Она предназначена для ГВП и мазута с отбором ВГ с $t_{к.к}$ до 550 °С.

Отмечаются след. достоинства этого процесса:

- высокая произв-сть — до 4 млн т/год по мазуту;
- возможность получения ГВГ с $t_{к.к}$ более 550 °С с низкими коксуюмостью (<0,3% мас. по Конрадсону) и содержанием металлов (V + 10Ni + Na) менее 2,5 ppm;
- пониженная (на 10...15 °С) t нагрева мазута после печи;
- более чем в 2 раза снижение потери давл. в колонне;
- существенное снижение расхода в. п. на отпарку.

На Шведском НХК (ФРГ) эксплуатируются две установки этой фирмы произв-тью по 2 млн т/г по мазуту. ВК оборудована регулярной насадкой типа «Перформ-Грид». Давл. в верху и зоне питания колонны поддерживается соотв. 7 и 36 гПа (5,2 и 27 мм рт. ст.).

На ряде НПЗ развитых капстран эксплуатируются аналогичные высокопроизводительные установки ВП и ГВП мазута, оборудованные колоннами с регулярными насадками типа «Глитч-Грид».

На нек-рых отеч. НПЗ внедрена и успешно функционирует принципиально новая высокоэффективная технология ВП мазута в перекрестноточных насадочных колоннах *.

Гидродинамические условия контакта паровой и жидкой фаз в перекрестноточных насадочных колоннах (ПНК) существенно отличаются от таковых при противотоке. в противоточных насадочных колоннах насадка занимает все поперечное сечение колонны, а пар и жид-сть движутся навстречу друг другу. В ПНК насадка (в виде разл. геометрических фигур: кольцо, треугольник, четырехугольник, многоугольник и т. д.) занимает только часть поперечного сечения колонны. Она изготавливается из традиционных для противоточных насадок мат-лов: плетеной или вязаной металлической сетки

* Разработчик — проф. УГНТУ К. Ф. Богатых с сотрудниками.

(т. н. рукавные насадки), просечно-вытяжных листов, пластин и т. д. Она проницаема для пара в горизонтальном направлении и для жидкости в вертикальном направлении. По высоте ПНК разделена распределительной плитой на несколько секций (модулей), представляющих собой единую совокупность элемента регулярной насадки с распределителем жидкостного орошения. В пределах каждого модуля организуется перекрестноточное (поперечное) контактирование фаз, т. е. движение жидкости по насадке сверху вниз, организуемое распределителем жидкости, а пара — в горизонтальном направлении. Следовательно, в ПНК жидкость и пары проходят разл. независимые сечения, площади которых можно регулировать (что дает проектировщику дополнительную степ. свободы), а при противотоке — одно и то же сечение. Поэтому перекрестноточный контакт фаз позволяет регулировать в оптимальных пределах плотн. жидкого и парового орошений изменением толщины и площади поперечного сечения насадочного слоя и тем самым обеспечить почти на порядок превышающую при противотоке скорость паров (в расчете на горизонтальное сечение) без повышения гидравлического сопротивления и знач. более широкий диапазон устойчивой работы колонны при сохранении в целом по аппарату принципа и достоинств противотока фаз, а также устранить такие дефекты, как захлебывание, обрыве байпасных потоков, брызгоунос и др., характерные для противоточных насадочных или тарельчатых колонн.

Экспериментально установлено, что перекрестноточный насадочный блок конструкции Уфимского гос. нефт. университета (УГНТУ), выполненный из метал. сетчатого вязаного рукава, высотой 0,5 м, эквивалентен одной теор. тарелке и имеет гидравлическое сопротивление в пределах всего 1 мм рт. ст. (133,3 Па), т. е. в 3...5 раз ниже по ср. с клапанными тарелками. Это особенно важно тем, что позволяет обеспечить в зоне питания вакуумной ПНК при ее оборуд. насадочным слоем, эквивалентным 10...15 тарелкам, остаточное давл. менее 20...30 мм рт. ст. (27...40 гПа) и, как следствие, знач. углубить отбор ВГ и тем самым существенно расширить ресурсы сырья для КК или ГК. Так, расчеты показывают, что при ГВП нефтей типа зап.-сибирских выход

утяжеленного ВГ 350...690 °С составит 34,1% (на нефть), что в 1,5 раза больше по ср. с отбором традиционного ВГ 350...500 °С (выход к-рого составляет 24,2%).

С др. стороны, процесс в насадочных колоннах можно осуществить в режиме обычной ВП, но с высокой четкостью погоноразделения, напр., масляных дистиллятов. Низкое гидравлическое сопротивление регулярных насадок позволяет «вместить» в ВК стандартных типоразмеров в 3...5 раза большее число теор. тарелок.

Возможен и такой вариант экспл. глубоковакуумной насадочной колонны, когда перегонка мазута осуществляется с пониженной t нагрева или без подачи в. п.

Отмеченное выше др. преимущество ПНК — возможность организации высокоплотного жидкостного орошения — исключительно важно для экспл. высокопроизводительных установок ВП или ГВП мазута, оборудованных колонной большого диаметра.

Для сравнения сопоставим требуемое кол-во жидкостного орошения применительно к ВК противоточного и перекрестноточного типов диаметром 8 м (площадью сечения $\approx 50 \text{ м}^2$). При противотоке для обеспечения даже пониженной плотн. орошения $\approx 20 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$ на орошение колонны требуется $50 \times 20 = 1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ жидкости, что техн. не просто осуществить. При этом весьма сложной проблемой становится организация равномерного распределения такого кол-ва орошения по сечению колонны.

В ПНК, в отличие от противоточных колонн, насадочный слой занимает только часть ее горизонтального сечения площадью меньшей на порядок и более. В этом случае для организации жидкостного орошения в вакуумной ПНК аналогичного сечения потребуется $250 \text{ м}^3/\text{ч}$ жидкости, даже при плотн. орошения $50 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$, что энергетически выгоднее и технически проще.

На рис. 4.11 представлена принципиальная конструкция вакуумной ПНК, внедренной на АВТ-4 ПО «Салаватнефтеоргсинтез». Она предназначена для ВП мазута арланской нефти с отбором широкого ВГ — сырья КК. Она представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат (ранее бездействующая ВК) с расположением насадочных модулей

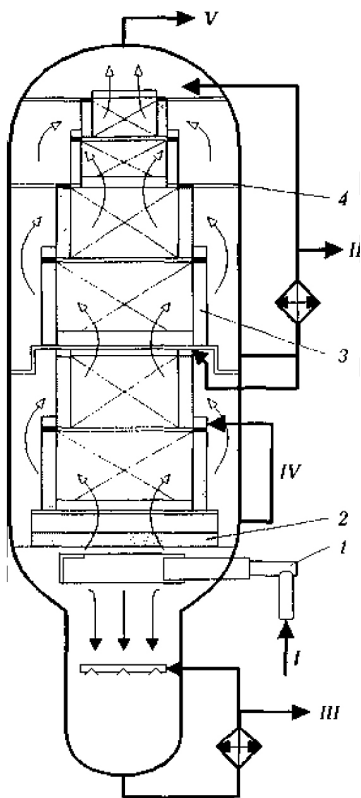


Рис. 4.11. Принципиальная конструкция вакуумной ПНК АВТ-4

ПО «Салаватнефтеоргсинтез»:

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

внутри колонны по квадрату. Диаметр колонны 8 м, высота укрепляющей части ок. 16 м. В колонне смонтирован телескопический ввод сырья, улита, отбойник и 6 модулей из регулярной насадки. 4 верхних модуля предназначены для конденсации ВГ, 5-й явл. фракционирующим, а 6-й служит для фильтрации и промывки паров. Для снижения кр-га в нижнюю часть колонны вводится охлажденный до 320 °С и ниже гудрон в виде квенчинга. Поскольку паровые и жидкостные нагрузки в ПНК различны по высоте, насадочные модули выполнены разл. по высоте и ширине в соответствии с допустимыми нагрузками по пару и жид-сти. Предусмотрены ЦО, рецикл затемненного продукта, надежные меры против засорения сетчатых блоков мех. примесями, против вибрации сетки и проскока брызгоуноса в ВГ.

Давл. в зоне питания колонны составило

20...30 ммрт. ст., или 27...40 гПа, а t верха — 50...70 °С; конденсация ВГ была почти полной: суточное кол-во конд-та легк. фр-и (180...290 °С) в емкости — отделителе воды — составило менее 1 т. В зависимости от требуемой глубины перераб. мазута ПНК может работать как с нагревом его в вакуумной печи, так и без нагрева за счет самоиспарения сырья в глубоком вакууме, а также в режиме сухой перегонки. Отбор ВГ ограничивался из-за высокой вязкости арланского гудрона и составлял 10...18 % на нефть.

Особенности технологий фракционирования газовых конденсатов

В последние годы в перераб. стали широко вовлекать г. конд-ты. Осн. его запасы находятся в районах Зап. Сибири, Европейского Севера и Прикаспийской низменности. В районах добычи выделенный газовый конд-т подвергается стабилизации, при этом из него удаляются фр-и C_1-C_4 и частично C_5 . Образующийся стабильный г. конд-т содержит в осн. (85 %) бензиновые и дизельные фр-и (до 360 °С). Себестоимость добычи г. конд-та в 2...4 раза ниже себестоимости добычи нефти, а при квалифицированном ведении процесса продукты его перераб. оказываются примерно в 1,5 раза экономичнее нефтепр-тов. По ср. с традиционными нефтями они имеют еще то преимущество, что их перераб. позволяет без знач. кап. затрат существенно повысить ГПН и выход моторных топливных фр-й от исходного сырья. Осн. способ получения топлив заключается в прямой перегонке г. конд-та на отдельные бензиновые и дизельные фр-и.

В бол-ве случаев бензиновые фр-и обладают низкими ОЧ и подвергаются доп. облагораживанию. Керосиновые и дизельные фр-и г. конд-та Зап. Сибири в осн. соответствуют требованиям ГОСТа на товарную продукцию, а в случае получения зимних и арктических сортов топлива их подвергают процессу ДП.

В нек-рых случаях из г. конд-тов Сибири и Дальнего Востока по простейшей технологии получают непосредственно на промыслах ДТ, что крайне важно для обеспечения потребности в нем в труднодоступных отдаленных районах страны. Сложные проблемы возникают при переработке г. конд-тов

и легк. нефтей Прикаспийской низменности (Оренбургская, Уральская, Гурьевская и Астраханская обл.). Характерная особенность ХС г. конд-тов — это наличие в них аномально высоких концентраций меркаптановой серы — в пределах 0,1...0,7% мас., при содерж-и общей серы до 1,5%. Этот показатель позволяет выделить сернистые г. конд-ты и сопутствующие им легк. нефти в особый класс меркаптансодерж. нефт. сырья, к-рое недопустимо, однако, смешивать с традиционными нефтями. Меркаптансодержащие виды нефт. сырья требуют более тщательной подготовки на установках ЭЛОУ и разработки спец. комплекса мероприятий для защиты оборуд. технол. установок от коррозии. Вследствие высокого содерж-я в бензинах, керосинах и дизельных фр-ях как меркаптановой, так и общей серы они должны подвергаться ГО или демеркаптанизации в процессах типа «Мерокс», основанных на экстракции меркаптанов щелочью и послед. регенерации меркаптидосодерж. щелочных растворов.

Поскольку г. конд-ты почти полностью состоят из светлых фр-й, во мн. случаях выгоднее их перераб. по упрощенной относительно НПЗ технол. схеме без ВП. По такой схеме производится перераб. г. конд-та на Астраханском газоперераб. заводе, Ново-Уренгойском заводе переработки г. конд-тов и Сургутском заводе стабилизации конд-та, где имеются установки по произ-ву МТ (бензина и дизтоплива) и безводного КР «Петрофакс».

На перечисленных выше заводах по их перераб. осуществляется вначале частичное испарение стабильного г. кон-та в испарителе с послед. фракционированием остатка испарителя в осн. РК с боковой отгонной секцией, а паровой фазы — в отбензинивающей колонне. Исключение составляет технология переработки Карачаганакского г. конд-та на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», где фракционирование конд-та производят на установке ЭЛОУ-АВТ-4 с нек-рыми отличительными от нефтеперегонки особенностями технологии.

АП в отбензинивающей колонне К-1. В верхнюю часть К-1 подают 10...14% обессоленного г. конд-та непосредственно с блока ЭЛОУ с t 70...80 °С, что способствует снижению расхода ОО. Остальное кол-во обессоленного г. конд-та после подогрева в ТО до 160...170 °С направляют в испари-

тель И-1, из которого газовую среду (8..10%) подают в ср. часть К-1, а остаток И-1 после доп. резерва в ТО до 210..230 °С выводят в нижнюю часть К-1.

АП в сложной РК К-2. Нагрев остатка И-1 до t 385 °С осуществляют в печи П-1 с вертикальным расположением радиантных труб, тем самым обеспечивают равномерное распределение паровой и жидкой фаз по сечению трубы без обр-я эффекта «сухой стенки» с прогаром труб. В К-2 боковыми погонями отбирают: керосиновую фр-ю через отпарную колонну К-3/1; легк. дизельную фр-ю через К-3/2, а тяж. дизельную фр-и — без отпарки. С верха К-2 выводят тяж. бензиновую фр-ю, к-рую подвергают совместно с легк. бензином К-1 стабилизации в К-4. Для более полной утилизации тепла выводимых потоков применяют ЦО под отбором каждого бокового потока и над отбором тяж. дизельной фр-и. В отгонную секцию К-2 для отпарки мазута подают перегретый в. п.

Вакуумную перегонку мазута в колонне К-5 осуществляют без применения в. п. при давл. вверху 2,7 кПа (20 мм рт. ст.) и испарительной зоне 4,7 кПа (35 мм рт. ст.). К-5 запроектирована на перспективу как глубоковакуумная колонна с отбором ВГ с к.к. 540 °С (однако в наст. время эксплуатируется в режиме обычной ВП). К-5 снабжена 5 модулями из ситчатой перекрестноточной насадки. Из К-5 боковыми погонями без отпарки отбирают дизельную фр-ю н. к. — 360 °С и ВГ 360...500 (540) °С. В колонне применены 2 ЦО — 1-е на верху К-5, 2-е — в ср. части концентрационной зоны. Предусмотрены рециркуляция (либо отбор) затемненной фр-и над эвапорационной частью и квенчинг охлажденного в ТО мазута в низ колонны. В печи М-2 мазут нагревается при t 390...420 °С; t верха К-5 поддерживают на уровне ок. 30 °С, что существенно облегчает работу КВСС, состоящей из трех паровых эжекторов и емкости-сепаратора закрытого типа.

По рез-там 15-суточного опытного пробега установки в режиме ГВП Карачаганакского г. конд-та были получены показатели по отборам фр-й. Данные по ним приведены ниже.

Показатели по отборам фракций, % мас. на сырье:

Нестабильный бензин	39,4
Керосиновая фр-я	12,9
Дизельная фр-я	27,7
Сумма светлых	80,0
ГВГ	15,2
Гудрон (> 540 °С)	4,3
Газ + потери	0,5
Качество ГВГ	
Содержание фр-й до 350 °С	2...3%
Коксуемость	0,2...0,35%
Содержание металлов, % мас.:	
ванадия	$6 \cdot 10^{-6}$
никеля	$1 \cdot 10^{-5}$

По кач-ву ГВГ удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сырью процессов КК и ГК.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Лекция 15. Теоретические основы термолитических процессов

Типы и назначение термол. процессов. Под термол. процессами подразумевают процессы хим. превращений нефт. сырья — совокупности р-ций кр-га (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, т.е. без применения кат-ров. Осн. параметры термол. процессов, влияющие на ассортимент, мат. баланс и кач-во получаемых продуктов, — кач-во сырья, давл., t и продолжительность терм-за.

В совр. нефтеперераб. применяются:

ТК высококипящего дистил. или остаточного сырья при повышенном давл. (2...4 МПа) и t 500...540 °С с получением газа и жидких продуктов. С начала возникновения и до середины XX в. осн. назначением этого процесса было получение из ТНО доп. кол-ва бензинов, обладающих, по ср. с прямыми, повышенной ДС (60...65 пунктов по ОЧММ), но низкой хим. стабильностью. С внедрением и развитием таких более эффективных КП, как КК, КР, ал-е и др., процесс ТК остаточного сырья как бензинопроизводящий ныне утратил свое пром. значение. В наст. время ТК применяется преим. как процесс термодготовки дистил. видов сырья для установок коксования и произв-ва термогазоля. Применительно к ТНО пром. значение в совр. нефтеперераб. имеет лишь ВБ, — процесс легк. кр-га с ограниченной глубиной терм-за, проводимый при пониженных давл. (1,5...3 МПа) и t с целевым назначением снижения вязкости КТ.

Коксование — длительный процесс терм-за тяж. остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давл. и t 470...540 °С. Основное целевое назначение коксования — произ-во нефт. коксов разл. марок в за-

висимости от кач-ва перерабатываемого сырья. Побочные продукты коксования — малоценный газ, бензины низкого кач-ва и газойли.

Пиролиз — высокотемпературный (750...800 °С) терм-з газообразного, легк. или ср.-дистил. углев-дного сырья, проводимый при низком давл. и исключительно малой продолжительности. Осн. целевым назначением пиролиза явл. произ-во алкенсодерж. газов. В кач-ве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жид-сть широкого ФС с большим содерж-ем алкенов.

Процесс получения техн. углерода (сажи) — исключительно высокотемпературный (свыше 1200 °С) терм-з тяж. высокоароматизированного дистил. сырья, проводимый при низком давл. и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жесткий пиролиз, направленный не на получение алкенсодерж. газов, а на произ-во твердого высокодисперсного углерода — продукта глубокого термического разложения углев-дного сырья, по существу на составляющие элементы.

Процесс получения нефт. пеков (пекование) — новый внедряемый в отеч. нефтеперераб. процесс терм-за (карбонизации) тяж. дистил. или остаточного сырья, проводимый при пониженном давл., умеренной t (360...420 °С) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта — пека — в процессе получают газы и керосино-газойлевые фр-и.

Процесс получения нефт. битумов — ср.-температурный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) ТНО (гудронов, асфальтитов ДА), проводимый при атмосферном давл. и t 250...300 °С.

Основы хим. термодинамики термолитических р-ций углев-дов. В термол. процессах и КП нефтеперераб. одновр. и совместно протекают как эндотермические р-ции кр-га (распад, дегид-е, деал-е, деполимеризация, дегидроциклизация), так и экзотермические р-ции синтеза (гид-е, ал-е, полимеризация, конденсация) и частично р-ции ИЗ с малым тепловым эффектом. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что в продуктах терм-за (и кат-за) нефт. сырья всегда содержатся углев-ды от низко- до высокомолекулярных: от в-да и сухих газов до смолы пиролиза, КО

и кокса или дисперсного углерода (сажи). В зависимости от температуры, давл. процесса, ХС и ММ сырья возможен терм-з с преобладанием или р-ций кр-га, как при газофазном пиролизе низкомолекулярных углевод., или р-ций синтеза, как в жидкофазном процессе коксования ТНО. Часто термол. процессы и КП в нефте- и газоперераб. проводят с подавлением нежелательных р-ций, осложняющих нормальное и длительное функционирование технол. процесса. Так, гидрогенизационные процессы проводят в среде избытка в-да с целью подавления р-ций коксообразования.

Из курса физ. химии известно, что термодинамическая вероятность протекания хим. р-ций, независимо от того, явл. они или нет термическими или катал. (поскольку кат-р не влияет на равновесие р-ций), определяется знаком и величиной изменения свободной энергии Гиббса (ΔZ) j -й р-ции.

Если ур-ние какой-либо (j -й) хим. р-ции написать в виде

$$\sum_{i=1}^m \nu_{ij} A_i = 0, \quad (j = 1, 2 \dots s), \quad (5.1)$$

где i — номер хим. вещества A_i ; j — номер р-ции; m — общее число участвующих в р-ции хим. в-в A_i , s — число независимых р-ций; ν_{ij} — стехиометрический коэф. при A_i в j -й р-ции (со знаком плюс для конечных и минус для исходных веществ), то изменение свободной энергии Гиббса для этой р-ции можно рассчитать как

$$\Delta Z_j = \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta Z_{A_i} \quad (5.2)$$

где ΔZ_{A_i} — свободная энергия обр-я A_i в-ва из элементов*.

Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия K_p этой р-ции след. зависимостью:

$$\ln K_{pj} = -\Delta Z_j / RT \quad (5.3)$$

где R — газовая постоянная; T — t , К.

* В качестве примера можно привести р-цию дегидроциклизации n -гексана $C_6H_{14} = C_6H_6 + 3H_2$, для к-рой

$$\Delta Z_j = \Delta Z_{C_6H_6} + 3\Delta Z_{H_2} - \Delta Z_{C_6H_{14}}.$$

Отрицательное значение ΔZ_j при t T и давл. p означает, что при этих условиях данная (j -я) хим. р-ция может протекать самопроизвольно. При этом чем больше абс. значение отрицательной величины ΔZ_j , тем больше вероятность протекания р-ции и тем больше будут равновесные концентрации ее продуктов.

Значение ΔZ_{A_j} для всех углев-дов зависит от молекулярной структуры и существенно возрастает с ростом их ММ и повышением t (кроме ацетилена). Из этих данных следует вывод о том, что высокомолекулярные углев-ды, обладающие, по ср. с низкомолекулярными, большим запасом энергии обр-я ΔZ_{A_j} термически менее стабильны и более склонны к р-циям распада, особенно при высоких t терм-за.

Поскольку в р-циях кр-га из исходных высокомолекулярных углев-дов образуются низкомолекулярные, а при синтезе наоборот, то эти 2 группы р-ций терм-за должны антибатно различаться не только по тепловым эффектам (эндо- и экзотермические), но и по температурной зависимости энергии Гиббса ΔZ_j . Так, значения ΔZ_j с ростом t уменьшаются для эндотермических р-ций кр-га углев-дов и повышаются для экзотермических р-ций синтеза. Это означает, что термодинамическая вероятность протекания р-ций возрастает в эндотермических р-циях кр-га с повышением t , а в экзотермических р-циях синтеза — наоборот, при понижении t . По этому признаку р-ции кр-га явл. термодинамически высокотемпературными, а синтеза — термодинамически низкотемпературными.

Кач-венно аналогичный вывод вытекает и из принципа Ле-Шателье: повышение t способствует протеканию эндотермических р-ций слева направо, а экзотермических р-ций — в обратном направлении.

Для р-ций, идущих с изменением мольности, т. е. объема системы, на состояние равновесия оказывает влияние не только t , но и давл. Исходя из принципа Ле-Шателье следует, что повышение давл. способствует р-циям синтеза, идущим с уменьшением объема. Наоборот, для р-ций кр-га, идущих с увеличением объема, благоприятны низкие давл. Для р-ций, протекающих без изменения объема, таких как ИЗ или замещение, давл. не оказывает влияния на их равновесие.

Т. о., термодинамический анализ позволяет прогнозировать компонентный состав и подсчитать равновесные концентрации компонентов в продуктах р-ций в зависимости от условий проведения термол. процессов, а также КП. Но компонентный состав и концентрации продуктов хим. р-ций в реальных пром. процессах не всегда совпадают с рез-тами расчетов.

При проектировании, математическом моделировании, оптимизации, науч. иссл. и решении проблем интенсификации хим.-технол. процессов принято пользоваться кинетическими закономерностями хим. р-ций. Не следует противопоставлять хим. кинетику и хим. термодинамику. На основе термодинамических закономерностей устанавливается в целом наиб. благоприятная, с т. зр. выхода целевого продукта, обл. протекания хим. р-ций. Хим. же кинетика позволяет в термодинамически разрешенной области рассчитать концентрации (не равновесные, а кинетические) продуктов р-ций, мат. баланс, геометрические размеры реакционных аппаратов и оптимизировать технол. параметры процессов.

Осн. положения механизма термолитических р-ций нефт. сырья. В учебных дисциплинах «Химия нефти» и «Теоретические основы химических процессов переработки нефти» подробно рассмотрены химизмы и механизмы р-ций, протекающих как в термол. процессах, так и в КП. Ниже в тезисной форме отметим след. закономерности:

- в основе процессов терм-за нефт. сырья лежат р-ции кр-га (распада) и поликонденсации (синтеза), протекающие через промежуточные стадии по радикально-цепному механизму;
- в р-циях кр-га ведущими явл. короткоживущие радикалы алкильного типа, а поликонденсации — долгоживущие бензильные или фенильные радикалы.

Осн. выводы по химизму газофазного терм-за разл. классов углев-дов сводятся к след.:

1. Алканы подвергаются р-циям распада на предельные и алкены. ММ полученных углев-дов постоянно снижается за счет последовательного кр-га.
2. Алкены полимеризуются и вступают в р-цию деструктивной полимеризации. В меньшей степ. выражена р-ция деполимеризации. Возможна также р-ция циклизации.

3. Цикланы и арены претерпевают р-ции деал-я алкильных цепей, образуя алканы, алкены и цикланы с короткой боковой цепью. 6-членные цикланы дегидрируются в арены, а последние подвергаются поликонденсации, образуя высокомолекулярные жидкие продукты.

Из вышеизложенного следует, что при терм-зе нефт. сырья протекает множество консекутивных р-ций и получаются продукты чрезвычайно сложного состава. Исследовать ход превращений и конечную судьбу каждого компонента смеси не представляется возможным. Несмотря на это, зная ср. состав сырья, можно приibl. прогнозировать групповой (не индивид.) состав конечных продуктов терм-за.

Осн. закономерности жидкофазного терм-за нефт. остатков. Жидкофазный терм-з имеет место в таких термодеструктивных процессах нефтеперераб., как ТК, ВБ, пекование и коксование ТНО.

Из рез-тов многочисленных иссл. зарубежных и отеч. ученых отметим след. общепризнанные закономерности жидкофазного терм-за нефт. сырья.

1. Термолиз нефт. сырья в жидкой фазе протекает через последовательные или параллельно-последовательные стадии обр-я и расходования промежуточных продуктов уплотнения по схеме: легк. масла → полициклические арены → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды → кокс. На каждой стадии образуются газы и менее низкомолекулярные жидкие продукты по ср. с промежуточными продуктами уплотнения. Так, при терм-зе смол образуются кроме асфальтенов масла и газы.
2. При терм-зе ТНО имеют место фазовые превращения групповых компонентов. Так, при осуществлении процессов термодеструкции с обр-ем кокса в коксующейся системе происходит несколько фазовых переходов: первый связан с обр-ем и выделением из р-ра фазы асфальтенов, а след. — с зарождением и осаждением нер-римых в ароматических растворителях карбенов, к-рые затем превращаются в карбоиды и конечный твердый продукт — кокс.
3. На интенсивность (скорость) термодеструктивных превращений ТНО существенное влияние оказывает рас-

творяющая способность дисперсионной среды, к-рая определяет значение т.н. «пороговой» концентрации асфальтенов. Если дисперсионная среда представлена парафино-циклановыми углеводородами, обладающими слабой растворяющей способностью (т.е. являющимися «плохим» растворителем), асфальтены выпадают из р-ра при низких их концентрациях. Наоборот, в среде «хорошего» растворителя, напр. полициклических ароматических углеводородов или смол, выпадение асфальтенов происходит только при превышении значения их пороговой концентрации (с показателем растворяющей способности тесно связано и такое понятие, как «агрегативная устойчивость» сырья или реакционной среды, широко применяемое при объяснении причин и разработке способов защиты против расслоения и закоксовывания змеевиков печей и новых сортов высоковязких топлив, вязущих, связующих матов и др.).

4. При терм-зе ТНО растворитель не только служит дисперсионной средой, но и явл. реагирующим компонентом. К тому же сами асфальтены полидисперсны не только по мол. м., но и по растворимости в данном растворителе. В связи с этим в ходе жидкофазного терм-за непрерывно изменяются ХС и растворяющая способность дисперсионной среды. По мере уплотнения и насыщения р-ра асфальтенами в первую очередь будут выделяться наиб. высокомолекулярные плохо р-римые асфальтены, а затем — асфальтены с более совершенной структурой и кокс.

Останавливая процесс терм-за на любой стадии, т.е. регулируя глубину превращения ТНО, можно получить продукты требуемой степ. ар-и или уплотнения, напр. КО с определенным содерж-ем смол и асфальтенов и умеренным кол-вом карбенов, кокс с требуемой структурой и анизотропией.

Т.о., можно заключить, что термол. процессы переработки ТНО, особенно коксования, представляют собой исключительно сложные многофакторные нестационарные гетерогенные и гетерофазные диффузионные процессы со специфическим гидродинамическим, массообменным и тепловым режимом.

*Лекция 16. Влияние качества сырья
и технологических параметров
на процесс термоллиза нефтяных остатков*

Кач-во сырья. На кач-во продуктов терм-за наиб. существенное влияние оказывает групповой углев-дный состав сырья, пр. вс. содерж-е полициклических аренов. Групповой состав ТНО определяет св-ва как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость сырья в условиях терм-за. При терм-зе ароматизированного сырья образовавшиеся асфальтены более длительное время находятся в объеме без осаждения в отдельную фазу и претерпевают более глубокие хим. превращения (обрыв боковых цепочек, обр-е крупных блоков поликонденсированных ароматических структур и т. д.). В рез-те образуются более упорядоченные карбоиды и кокс с лучшей кристаллической структурой.

Нефт. коксы с высокой упорядоченностью, в частности игольчатые, получают только из ароматизированных дистил. видов сырья с низким содерж-ем гетеросоед. (дистил. КО, смолы пиролиза, ТГ КК, экстракты масляного произв-ва и др.). В связи с этим в последние годы знач. внимание как в России, так и за рубежом уделяется проблеме предварительной подготовки сырья для процесса коксования и термополиконденсации.

Временная зависимость при заданных t и давл. При терм-зе ТНО в начале процесса в рез-те радикально-цепных р-ций распада и поликонденсации происходит накопление в жидкой фазе полициклических аренов, смол и асфальтенов (т. е. как бы последовательная хим. «эволюция» групповых компонентов). Признаком последовательности протекания сложных р-ций в хим. кинетике общепринято считать наличие экстремума на кинетических кривых для концентрации промежуточных продуктов. При терм-зе ТНО таковые экстремумы имеются для полициклических аренов, асфальтенов и карбенов. В дальнейшем по мере накопления в системе промежуточных продуктов уплотнения происходят два фазовых перехода в жидкой среде. Сначала из карбонизирующегося р-ра при достижении пороговой концентрации выделя-

ется фаза асфальтенов, затем в этой среде зарождается фаза анизотропной кристаллической жид-сти — мезофаза. Послед. длительная термообработка асфальтенов в р-ре в молекулярно-диспергированном состоянии способствует более полному отщеплению боковых заместителей и повышению доли ароматического углерода в структуре молекул асфальтенов. Это создает предпосылки к формированию мезофазы с более совершенной структурой, что, в свою очередь, приводит при дальнейшей термообработке к улучшению кристаллической структуры конечного продукта — кокса.

Влияние t . Поскольку значения энергии активации отдельных р-ций терм-за различаются между собой весьма существенно, то t как параметр управления процессом позволяет не только обеспечить требуемую скорость терм-за, но пр. вс. регулировать соотношение между скоростями распада и уплотнения и, что особенно важно, между скоростями р-ций поликонденсации, тем самым св-ва фаз и условия кристаллизации мезофазы. При этом регулированием продолжительности терм-за представляется возможным обрывать на требуемой стадии «хим. эволюцию» в зависимости от целевого назначения процесса. С позиций получения кокса с лучшей упорядоченностью структуры коксование сырья целесообразно проводить при оптимальной t . При пониженной t ввиду малой скорости р-ций деструкции в продуктах терм-за будут преобладать нафтено-ароматические структуры с короткими алкильными цепями, к-рые будут препятствовать дальнейшим р-циям уплотнения и формированию мезофазы. При t выше оптимальной скорость р-ций деструкции и поликонденсации резко возрастают. Вследствие мгновенного обр-я большого числа центров кристаллизации коксующийся слой быстро теряет пластичность, в рез-те чего образуется дисперсная система с преобладанием мелких кристаллов. Возникающие при этом сшивки и связи между соседними кристаллами затрудняют перемещение и рост ароматических структур. Более упорядоченная структура кокса получается при ср. (оптимальной) t коксования ($=480^{\circ}\text{C}$), когда скорость р-ций деструкции и уплотнения соизмерима с кинетикой роста мезофазы. Коксующий слой при этом более длительное время остается пластичным, что способствует

формированию крупных сфер мезофазы и более совершенных кристаллитов кокса.

Влияние давл. Давл. в термодеструктивных процессах следует рассматривать как параметр, оказывающий знач. влияние на скорость газофазных р-ций, на фракционный и групповой углев-дный состав как газовой, так и жидкой фаз реакционной смеси, тем самым и дисперсионной среды. Последнее обстоятельство обуславливает, в свою очередь, соответствующее изменение скоростей обр-я и расходования, а также молекулярной структуры асфальтенов, карбенов и карбоидов. Анализ большого кол-ва эксперим. данных свидетельствует, что в процессе терм-за нефт. остатков с повышением давл.:

- почти пропорционально возрастают скорости радикально-цепных газофазных р-ций распада с преимущественным обр-ем низкомолекулярных газов, в рез-те возрастает выход H_2 и газов C_1-C_4 , а выход суммы летучих продуктов снижается;
- за счет повышения роли физ. конденсации низкомолекулярной части продуктов терм-за в дисперсионной среде увеличивается содерж-е алкано-циклановых углев-дов — высадителей асфальтенов. При этом пороговая (соотв. и равновесная) концентрация асфальтенов снижается, они раньше выпадают во вторую фазу. В рез-те выход карбоидов возрастает почти пропорционально давл. Увеличение выхода карбоидов возможно также за счет обр-я их, минуя стадию обр-я асфальтенов, напр. адсорбцией полициклических аренов на поверхности мезофазы;
- концентрации полициклических аренов, смол и асфальтенов с ростом давл. терм-за изменяются незначительно;
- при терм-зе нефт. остатков с высоким содерж-ем полициклических аренов с ростом давл. несколько улучшается кристаллическая структура карбоидов.

Козф. рециркуляции. Газойлевая фр-я коксования содержит в своем составе ок. 30...40% полициклических аренов. Поэтому рециркуляция этой фр-и позволяет ароматизировать и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия формирования надмолекулярных обр-й и структуру кокса. Однако чрезмерное повышение коэф. ре-

циркуляции приводит к снижению произв-ти установок по первичному сырью и по коксу и к возрастанию экспл. затрат. Повышенный коэф. рециркуляции (1,4...1,8) оправдан лишь в случае произв-ва высококач-венного, напр. игольчатого, кокса. Процессы коксования прямогонных остаточных видов сырья рекомендуется проводить с низким коэф. или без рециркуляции газойлевой фр-и.

Лекция 17. Технология современных термолитических процессов переработки нефтяного сырья

ТК дистил. сырья. Как уже отмечалось ранее, процесс ТК ТНО в последние годы в мир. нефтеперераб. практ. утратил свое «бензинопроизводящее» значение. В наст. время этот процесс получил новое назначение — термоподготовка дистил. видов сырья для установок коксования и произ-ва термогазойля — сырья для послед. получения техн. углерода (сажи).

В кач-ве сырья установки ТКДС предпочтительно используют ароматизированные высококипящие дистилляты: ТГ КК, тяз. смолу пиролиза и экстракты селективной очистки масел.

При ТКДС за счет преим. протекания р-ций дегидроконденсации аренов, образующихся при кр-ге парафиноциклановых углевод., а также содержащихся в исходном сырье, происходит дальнейшая ар-я сырья.

Осн. целевыми продуктами ТКДС явл. термогазойль (фр-я 200...480 °С) и дистил. КО — сырье установок ЗК — с целью получения высококач-венного кокса, напр. игольчатой структуры. В процессе получают также газ и бензиновую фр-ю.

Наиб. важными показателями кач-ва термогазойля явл. индекс корреляции, содерж-е серы, коксуемость, ФС, вязкость и $t_{заст}$.

Потребители сажевого сырья предъявляют повышенные требования к его ароматизованности и плотн. В термогазойле ограничиваются коксуемость, зольность и содерж-е САВ.

Кроме термической ар-и индекс корреляции термогазойля возможно знач. повысить путем ВП продукта ТКДС (от 90 до 150 и выше). При этом одновр. с повышением качества термогазойля происходит увеличение его выхода почти вдвое. В этой связи на ряде отеч. НПЗ установки ТКДС были дооборудованы ВК.

По технол. оформлению установки ТКДС практ. мало чем отличаются от своих предшественников — установок двухпечного крекинга нефтяных остатков бензинового профиля. Это объясняется тем, что в связи с утратой бензи-

нопроизводящего назначения крекинг-установок появилась возможность для использования их без существенной реконструкции по новому назначению, переняв при этом богатейший опыт многолетней экспл. таких нелегк. в управлении процессов. Причем переход на дистиллятное сырье, к-рое выгодно отличается от остаточного меньшей склонностью к закоксовыванию, знач. облегчает экспл. установок ТКДС.

На совр. установках ТКДС сохранен оправдавший себя принцип двукратного селективного кр-га исходного сырья и рециркулируемых ср. фр-й кр-га, что позволяет достичь требуемой глубины ар-и термогазойля.

Принципиальная технол. схема установки ТК дистил. сырья для произв-ва вакуумного термогазойля представлена на рис. 5.1.

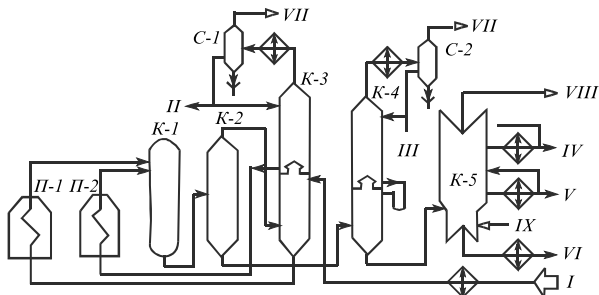


Рис. 5.1. Принципиальная технол. схема установки ТКДС:

I — сырье; II — бензин на стабилизацию; III — тяж. бензин из K-4; IV — вакуумный отгон; V — термогазойль; VI — КО; VII — газы на ГФУ; VIII — газы и ВП к вакуум-системе; IX — ВП

Установка состоит из след. секций: реакторное отделение, включающее печи кр-га тяж. (П-1) и легк. сырья (П-2) и выносную реакционную колонну (K-1); отделение разделения продуктов кр-га, к-рое включает испарители высокого (K-2) и низкого (K-4) давл. для отделения КО, комб. РК высокого давл. (K-3), ВК (K-5) для отбора вакуумного термогазойля и тяж. КО и газосепараторов (C-1 и C-2) для отделения газа от нестабильного бензина.

Исходное сырье после нагрева в ТО подают в нижнюю секцию К-3. Она разделена на 2 секции полуглухой тарелкой, к-рая позволяет перейти в верхнюю секцию только парам. Продукты конденсации паров кр-га в верхней секции накапливаются в аккумуляторе (кармане) внутри колонны. Потoki тяж. и легк. сырья, отбираемые соотв. с низа и из аккумулятора К-3, подают в змеевики ТП П-1 и П-2, где нагревают до t соотв. 500 и 550 °С и далее направляют для углубления кр-га в выносную реакционную камеру К-1. Продукты кр-га затем подают в испаритель высокого давл. К-2, КО и термогазойль через редуционный клапан — в испаритель низкого давл. К-4, а газы и пары бензино-керосиновых фр-й — в К-3.

Уходящие с верха К-3 и К-4 газы и пары бензиновой фр-и охлаждают в конденсаторе-холодильнике и подают в газосепараторы С-1 и С-2. Газы направляют на разделение на ГФУ, а балансовое кол-во бензинов — на стабилизацию.

КО, выводимый с низа К-4, подвергают вакуумной разгонке в К-5 на вакуумный термогазойль и вакуум-отогнанный дистил. КО.

Ниже приводятся осн. технол. показатели установки ТКДС с получением вакуумного термогазойля:

Аппарат	$t, ^\circ\text{C}$	Давл., МПа
Печь П-1:		
вход	390...410	5,0...5,6
выход	490...500	2,2...2,8
Печь П-2:		
вход	290...320	5,0...6,0
выход	530...550	2,3...2,9
Реакционная камера К-1:		
верх	495...500	2,0...2,6
низ	460...470	—
Испаритель высокого давл. К-2:		
верх	450...460	1,0...1,3
гиз	430...440	—
РК К-3:		
верх	180...220	—
аккумулятор	300...330	0,9...1,3
низ	390...410	—

Аппарат	$t, ^\circ\text{C}$	Давл., МПа
Испарительная колонна низкого давл. <i>K-4</i> :	170...200	—
	400...415	0,25...0,40
верх		
низ		
Вакуумная колонна <i>K-5</i> :		
	305...345	0,007...0,013
	70...90	—
	300...320	—
вход		
верх		
низ		

Мат. баланс установки ТКДС при получении серийного I и вакуумного II термогазойлей след. (в % мас.):

	I	II
Газ	5,0	5,0
Головка стабилизации бензина	1,3	1,3
Стабильный бензин	20,1	20,1
Термогазойль	24,2	52,6
Дистил. КО	48,3	19,9
Потери	1,1	1,1

Лекция 18. Установки висбрекинга тяжелого сырья

Наиб. распространенный прием углубления переработки неф-ти — это ВП мазута и отдельная переработка ВГ (КК и ГК) и гудрона. Получающийся гудрон, особенно в процессе ГВП, непосредственно не может быть использован как КТ из-за высокой вязкости. Для получения товарного КТ из таких гудронов без их перераб. требуется большой расход дистил. разбавителей, что сводит практ. на нет достигнутое ВП углубление перераб. нефти. Наиб. простой способ НПП гудронов — это ВБ с целью снижения вязкости, что уменьшает расход разбавителя на 20...25% мас., а также соотв. общее кол-во КТ. Обычно сырьем для ВБ явл. гудрон, но возможна и перераб. тяж. нефтей, мазутов, даже асфальтов процессов ДА. ВБ проводят при менее жестких условиях, чем ТК, вследствие того, что, во-первых, перерабатывают более тяжелое, следовательно, легче крекируемое сырье; во-вторых, допускаемая глубина кр-га ограничивается началом коксообр-я (t 440...500 °С, давл. 1,4...3,5 МПа).

Иссл.установлено, что по мере увеличения продолжительности (т.е. углубления) кр-га вязкость КО вначале интенсивно снижается, достигает *min* и затем возрастает. Экстремальный характер изменения зависимости вязкости остатка от глубины кр-га можно объяснить след. образом. В исходном сырье (гудроне) осн. носителем вязкости явл. нативные асфальтены «рыхлой» структуры. При малых глубинах превращения снижение вязкости обуславливается обр-ем в рез-те термодеструктивного распада боковых алифатических структур молекул сырья более компактных подвижных вторичных асфальтенов меньшей ММ. Послед. возрастание вязкости КО объясняется обр-ем продуктов уплотнения — карбенов и карбоидов, также являющихся носителями вязкости. Считается, что более интенсивному снижению вязкости КО способствует повышение t при соотв. сокращении продолжительности ВБ. Этот факт свидетельствует о том, что t и продолжительность кр-га не полностью взаимозаменяемы между собой. Этот вывод вытекает также из данных о том, что энергия активации для р-ций распада знач. выше, чем р-ций уплотнения. Следовательно, не может

быть полной аналогии в мат. балансе, и особенно по составу продуктов между разл. типами процессов ВВ. В последние годы в развитии ВВ в нашей стране и за рубежом определились два осн. направления. Первое — это «печной» (или ВВ в печи с сокинг-секцией), в к-ром высокая t (480...500 °С) сочетается с коротким временем пребывания (1,5...2 мин). Второе направление — ВВ с выносной реакционной камерой, который, в свою очередь, может различаться по способу подачи сырья в реактор на ВВ с восходящим потоком и с нисходящим потоком.

В ВВ второго типа требуемая степ. конверсии достигается при более мягком температурном режиме (430...450 °С) и длительном времени пребывания (10...15 мин). Низкотемпературный ВВ с реакционной камерой более экономичен, т.к. при одной и той же степ. конверсии тепловая нагрузка на печь ниже. Однако при «печном» кр-ге получается более стабильный КО с меньшим выходом газа и бензина, но зато с повышенным выходом газойлевых фр-й. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция утяжеления сырья ВВ в связи с повышением глубины отбора дистил. фр-й и вовлечением в переработку остатков более тяж. нефтей с высоким содержанием САВ повышенной вязкости и коксуетости, что существенно осложняет их перераб. Эксплуатируемые отеч. установки ВВ несколько различаются между собой, поскольку были построены либо по типовому проекту, либо путем реконструкции установок АТ или ТК. Различаются они по числу и типу печей, колонн, наличию или отсутствием выносной реакционной камеры. Принципиальная технол. схема типовой установки печного ВВ произв-стью 1 млн т гудрона приведена на рис. 5.2.

Остаточное сырье (гудрон) прокачивают через ТО, где нагревают за счет тепла отходящих продуктов до t 300 °С и направляют в нагревательно-реакционные змеевики параллельно работающим печей. Продукты ВВ выводят из печей при t 500 °С, охлаждают подачей квенчинга (ВБО) до t 430 °С и направляют в нижнюю секцию РК К-1. С верха этой колонны отводят парогазовую смесь, к-рую после охлаждения и конденсации в конденсаторах-холодильниках подают в газосепаратор С-1, где разделяют на газ, воду и бензино-

вую фр-ю. Часть бензина используют для орошения верха К-1, а балансовое кол-во направляют на стабилизацию.

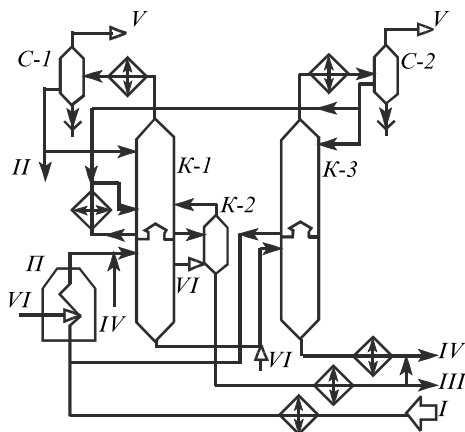


Рис. 5.2. Принципиальная технол. схема установки ВБ гудрона:
I — сырье; II — бензин на стабилизацию; III — керосино-газойлевая фр-я;
IV — ВБО; V — газы ГФУ; VI — в. п.

Из аккумулятора К-1 через отпарную колонну К-2 выводят фр-ю ЛГ (200...350 °С) и после охлаждения в холодильниках направляют на смешение с ВБО или выводят с установки. Часть ЛГ используют для создания промежуточного ЦО К-1.

Кубовая жид-сть из К-1 поступает самотеком в колонну К-3. За счет снижения давл. с 0,4 до 0,1...0,05 МПа и подачи в. п. в переток из К-1 в К-3 происходит отпарка легк. фр-й.

Парогазовая смесь, выводимая с верха К-3, после охлаждения и конденсации поступает в газосепаратор С-2. Газы из него направляют к форсункам печей, а легк. флегму возвращают в колонну К-1.

Из аккумулятора К-3 выводят тяж. флегму, к-рую смешивают с исходным гудроном, направляемым в печи. Остаток ВБ с низа К-3 после охлаждения в ТО и холодильниках выводят с установки.

Для предотвращения закоксовывания реакционных змеевиков печей (объемно-настильного пламени) в них предусматривают подачу турбулизатора — в.п. на участке, где t потока достигает 430...450 °С.

ВБ с ВП. На ряде НПЗ (Омском и Ново-Уфимском) путем реконструкции установок ТК разработана и освоена технология комб. процесса ВБ гудрона и ВП КО на легк. и тяж. ВГ и тяж. ВБО. Целевым продуктом процесса явл. тяж. ВГ, характеризующийся высокой плотн. (940...990 кг/м³), содерж. 20...40% полициклических углев-дов, к-рый может использоваться как сырье для получения высокоиндексного термогазоля или электродного кокса, а также в кач-ве сырья процессов КК или ГК и ТК как без, так и с предварительной ГО. Легк. ВГ используется преим. как разбавитель тяж. гудрона. В тяж. ВБО концентрированы полициклические арены, смолы и асфальтены. Поэтому этот продукт может найти применение как пек, связующий и вяжущий мат-л, неокисленный битум, компонент КТ и СТ и сырье коксования. Для повышения степ. ар-и газойлевых фр-й и сокращения выхода остатка ВБ целесообразно проводить при *тах* возможной высокой t и сокращенном времени пребывания. Комбинирование ВБ с ВП позволяет повысить глубину переработки нефти без применения вторичных КП, сократить выход остатка на 35...40%. Ниже приведены мат. баланс (в % мас.) комб. процесса ВБ и ВП гудрона зап.-сиб. нефти:

	ВБ	ВБ с ВП
Газ	3,7	3,0
Головка стабилизации	2,5	2,5
Бензин	12,0	8,5
ВБО	81,3	—
Легкий ВГ	—	6
Тяжелый ВГ	—	20
Вакуумный ВБО	0,5	29,5
Потери	0,5	0,5

Лекция 19. Технология процесса замедленного коксования

Среди термических процессов наиб. широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил процесс ЗК, к-рый позволяет перерабатывать самые разл. виды ТНО с выработкой продуктов, находящих достаточно квалифицированное применение в разл. отраслях народного хозяйства. Др. разновидности процессов коксования ТНО — периодическое коксование в кубах и коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса — в ТКК нашли ограниченное применение. Здесь рассматриваются только УЗК.

Основное целевое назначение УЗК — произ-во крупнокускового нефт. кокса. Наиб. массовыми потребителями нефт. кокса в мире и в нашей стране явл. произ-ва анодной массы и обожженных анодов для алюминиевой пром-сти и графитированных электродов для электросталеплавления. Широкое применение находит нефт. кокс при изготовлении конструкционных мат-лов, в произ-ве цветных металлов, кремния, абразивных (карбидных) мат-лов, в хим. и электротехн. пром-стях, космонавтике, ядерной энергетике и др.

Кроме кокса на УЗК получают газы, бензиновую фр-ю и коксовые (газойлевые) дистилляты.

Газы коксования используют в кач-ве технол. топлива или направляют на ГФУ для извлечения пропан-бутановой фр-и — ценного сырья для нефтехим. синтеза.

Получающиеся в процессе коксования бензиновые фр-и (5...16% мас.) характ-ся невысокими ОЧ (≈ 60 по ММ) и низкой хим. стабильностью, повышенным содерж-ем серы (до 0,5% мас.), и требуется их дополнительное гидрогенизационное и катал. облагораживание.

Коксовые дистилляты могут быть использованы без или после гидрооблагораживания как компоненты ДТ, ГТТ и СТ или в кач-ве сырья КК или ГК, для произ-ва малозольного электродного кокса, термогазойля и т. д.

Процесс ЗК на протяжении XX в. являлся и в наст. время остается одним из способов углубления перераб. нефти, что обуславливается как большой потребностью в коксе, так и отсутствием дешевых катал. методов перераб. ТНО из-за высокого содерж-я в них металлов-ядов кат-ров. Общая

мир. мощн. установок ЗК ныне составляет ~140 млн т/год, что эквивалентно выработке ~40 млн т/год кокса. При этом в США, нефтеперераб. к-рых характ-ся наиб. высоким показателем в мире по глубине перераб. нефти, сосредоточено 70% от мир. мощн. ЗК.

На НПЗ США наиб. распространена схема, сочетающая процессы коксования и гидрооблагораживания дистиллятов коксования.

Сырьем установок коксования явл. остатки перегонки нефти — мазуты, гудроны; произв-ва масел — асфальты, экстракты; термокатал. процессов — КО, тяж. смола пиролиза, ТГ КК и др. Кроме того, за рубежом используют каменноугольные пеки, сланцевую смолу, тяж. нефти из битуминозных песков и др.

Осн. показателями кач-ва сырья явл. плотн., коксуемость по Конрадсону, содерж-е серы и металлов и групповой ХС. Коксуемость сырья определяет пр.вс. выход кокса, к-рый практ. линейно изменяется в зависимости от этого показателя. При ЗК остаточного сырья выход кокса составляет 1,5...1,6 от коксуемости сырья.

В зависимости от назначения к нефт. коксам предъявляют разл. требования. Осн. показателями кач-ва коксов явл. содерж-е серы, золы, летучих, гранулометрический состав, пористость, истинная плотн., мех. прочность, микроструктура и др.

По содерж-ю серы коксы делят на малосернистые (до 1%), ср.-сернистые (до 1,5%), сернистые (до 4%) и высокосернистые (выше 4,0%); по гранулометрическому составу — на кусковой (фр-я с размером кусков свыше 25 мм), «орешек» (фр-я 8...25 мм) и мелочь (менее 8 мм); по содерж-ю золы — на малозольные (до 0,5%), ср.-зольные (0,5...0,8%) и высокозольные (более 0,8%).

Содержание серы в коксе зависит почти линейно от содерж-я ее в сырье коксования. Малосернистые коксы получают из остатков малосернистых нефтей или подвергнутых гидрооблагораживанию. Как правило, содерж-е серы в коксе всегда больше ее содерж-я в сырье коксования.

Содержание золы в коксе в знач. мере зависит от глубины обессоливания нефти перед ее перераб.

Коксы ЗК подразделяют на марки в зависимости от размеров кусков: КЗ-25 — кокс с размером кусков свыше 25 мм, КЗ-8 — от 8 до 25 мм КЗ-0 — менее 8 мм. Коксы, получаемые коксованием в кубах, подразделяются на марки в зависимости от исходного сырья и назначения: КНКЭ — кр-говый электродный, КНПЭ — пиролизный электродный и КНПС — пиролизный спец. Характеристика этих коксов приведена в табл. 5.1.

Таблица 5.1 — Основные характеристики нефтяных коксов

Марка кокса	Выход летучих, %, не более	Содержание, %, не более				Действительная плотн. после прокаливания при 1300 °С в течение 5 ч, г/см ³
		серы	зола	мелочи менее 25 мм	мелочи менее 8 мм	
ЗК						
КЗ-25:						
1-й сорт	7	1,3	0,5	10	—	—
2-й сорт	9	1,5	0,6	10	—	—
КЗ-8	9,5	1,5	0,7	—	25	2,10..2,13
КЗ-0	10	1,5	0,8	—	—	—
кубовые						
КНКЭ	7	0,8	0,6	4	—	2,10..2,13
КНКЭ	6,5	1	0,3	4	—	2,08..2,13
КНКЭ	7	0,4	0,3	4	—	2,04..2,08

В нашей стране УЗК эксплуатируются с 1955 г. (УЗК на Ново-Уфимском НПЗ) мощн. 300, 600 и 1500 тыс. т/год по сырью. Средний выход кокса на отеч. УЗК ныне составляет ок. 20% мас. на сырье (в США ~30,7% мас.), в то время как на нек-рых передовых НПЗ, напр. на УЗК НУНПЗ, выход кокса знач. выше (30,9% мас.). Низкий показатель по выходу кокса на мн. УЗК обуславливается низкой коксуемостью перерабатываемого сырья, поскольку на коксование направляется преим. гудрон с низкой $t_{н.к.}$ (< 500 °С), что связано с неудовлетворительной работой ВК АВТ, а также с тем, что часто из-за нехватки сырья в перераб. вовлекается знач. кол-во мазута.

Название «замедленное» в рассматриваемом процессе коксования связано с особыми условиями работы реакционных змеевиков ТП и реакторов (камер) коксования. Сырье необходимо предварительно нагреть в печи до высокой t (470...510 °С), а затем подать в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счет тепла, приходящего с сырьем.

Поскольку сырье представляет собой тяж. остаток, богатый смолами и асфальтенами (т.е. коксогенными компонентами), имеется большая опасность, что при такой высокой t оно закоксуется в змеевиках самой печи. Поэтому для обеспечения нормальной работы реакционной печи процесс коксования должен быть «задержан» до тех пор, пока сырье, нагретое до требуемой t , не поступит в коксовые камеры. Это достигается благодаря обеспечению небольшой длительности нагрева сырья в печи (за счет высокой удельной теплонапряженности радиантных труб), высокой скорости движения по трубам печи, спец. ее конструкции, подачи турбулизатора и т.д. Опасность закоксовывания реакционной аппаратуры, кроме того, зависит и от кач-ва исходного сырья, пр. вс. от его агрегативной устойчивости. Так, тяж. сырье, богатое асфальтенами, но с низким содержанием полициклических аренов, характеризуется низкой агрегативной устойчивостью, и оно быстро расслаивается в змеевиках печи, что явл. причиной коксоотложения и прогара труб. Для повышения агрегативной устойчивости на совр. УЗК к сырью добавляют такие ароматизированные концентраты, как экстракты масляного произв-ва, ТГ КК, тяж. смола пирролиза и др.

Процесс ЗК явл. непрерывным по подаче сырья на коксование и выходу газообразных и дистил. продуктов, но периодическим по выгрузке кокса из камер. УЗК включают в себя два отделения: нагревательно-реакционно-фракционирующее, где осуществляется собственно технол. процесс коксования сырья и фракционирование его продуктов, и отделение по мех. обработке кокса, где осуществляется его выгрузка, сортировка и транспортировка.

В зависимости от произв-сти УЗК различаются кол-вом и размерами коксовых камер, кол-вом и мощн. нагре-

Сырье — гудрон или КО (или их смесь) нагревают в ТО и конвекционных змеевиках печи и направляют на верхнюю каскадную тарелку колонны К-1. Часть сырья подают на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэф. рецикла, под нижнюю каскадную тарелку этой колонны — горячие газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В рез-те контакта сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования сырье нагревается (до t 390...405 °С), при этом низкокипящие его фр-и испаряются, а тяж. фр-и паров конденсируются и смешиваются с сырьем, образуя т. н. вторичное сырье.

Вторичное сырье с низа колонны К-1 забирают печным насосом и направляют в реакционные змеевики печей (их две, работают параллельно), расположенные в радиантной их части. В печах вторичное сырье нагревается до 490...510 °С и поступает через четырехходовые краны двумя параллельными потоками в 2 работающие камеры; 2 др. камеры в это время находятся в цикле подготовки. Входя в низ камер, горячее сырье постепенно заполняет их; т. к. объем камер большой, время пребывания сырья в них также знач. и там происходит кр-г сырья. Пары продуктов коксования непрерывно уходят из камер в К-1, а утяжеленный остаток задерживается в камере. Жидкий остаток постепенно превращается в кокс.

Фракционирующая часть УЗК включает осн. РК К-1, отпарные колонны К-2 и К-3, фракционирующий абсорбер К-4 для деэтанзации газов коксования и колонну стабилизации бензина К-5.

К-1 разделяют полуглухой тарелкой на 2 части: нижнюю, к-рая явл. как бы конд-гором смешения, а не отгонной секцией колонны; и верхнюю, выполняющую функцию концентрированной секции РК. В верхней части К-1 осуществляют разделение продуктов коксования на газ, бензин, легк. и ТГ. в К-1 температурный режим регулируется верхним ОО и промежуточным ЦО. ЛГ и ТГ выводят через отпарные колонны соотв. К-2 и К-3.

Газы и нестабильный бензин из сепаратора С-1 направляют в фракционирующий абсорбер К-4. В верхнюю часть К-4 подают охлажденный стабильный бензин, в нижнюю

часть подводят тепло посредством кипятильника с паровым пространством. С верха К-4 выводят сухой газ, а снизу — насыщенный нестабильный бензин, к-рый подвергают стабилизации в колонне К-5, где от него отгоняют головку, состоящую из пропан-бутановой фр-и. Стабильный бензин охлаждают, очищают от сернистых соед. щелочной промывкой и выводят с установки.

Коксовые камеры работают по циклическому графику. В них последовательно чередуются циклы: коксование, охлаждение кокса, выгрузка его и разогрев камер. Когда камера заполнится примерно на 70...80% по высоте, поток сырья с помощью переключающих кранов переводят в др. камеру. Заполненную коксом камеру продувают в. п. для удаления жидких продуктов и нефт. паров. Удаляемые продукты поступают вначале в К-1. После того как t кокса понизится до 400...405 °С, поток паров отключают от колонны и направляют в скруббер (на рисунке не показан). В. п. кокс охлаждают до 200 °С, после чего в камеру подают воду.

После охлаждения кокс из камер выгружают. Для этой операции применяют гидравлический метод. Пласты кокса разрушают струей воды давл. 10...15 МПа. Над каждой камерой устанавливают буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборуд. На вышке закрепляют гидродолото, с помощью к-рого в слое кокса пробуривают центральное отверстие. Затем гидродолото заменяют гидрорезаком, снабженным соплами, из к-рых подают сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры. Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс. Далее кокс поступает в отделение внутриустановочной обработки и транспортировки, где осуществляется дробление, сортировка на три фр-и и транспортировка в склады. Ниже приводим типичный цикл работы камер (в ч):

Заполнение камеры сырьем и коксование	24,0
Отключение камеры	0,5
Пропаривание	2,5
Охлаждение водой кокса и слив воды	4,0

Гидравлическая выгрузка кокса	5,0
Закрытие люков и испытание паром	2,0
Разогрев камеры парами нефтепр-тов	7,0
Резервное время	3,0
Итого:	48,0

Коксовую камеру, из к-рой выгружен кокс, спрессовывают и прогревают сначала острым в. п., затем горячими парами продуктов коксования из работающей камеры до t 360...370°C и после этого переключают в рабочий цикл коксования.

Подготовительные операции УЗК занимают 24...34 ч. В отличие от непрерывных нефтехим. процессов, в реакционных камерах УЗК хим. превращения осуществляются в нестационарном режиме с периодическими колебаниями параметров процесса, пр. вс. t и времени. Продолжительность терм-за в жидкой фазе изменяется от *max* значения с начала заполнения камеры до *min* к моменту переключения на подготовительный цикл. На характер изменения температурного режима по высоте и сечению камеры оказывает влияние эндотермичность суммарного процесса терм-за, а также величина потерь тепла в окружающую среду. Это обстоятельство обуславливает непостоянство кач-ва продуктов коксования по времени, в т. ч. кокса по высоте камеры. Так, верхний слой кокса характ-ся высокой пористостью, низкой мех. прочностью и высоким содерж-ем летучих веществ (т. е. кокс недококсован). Установлено, что наиб. прочный кокс с низким содерж-ем летучих находится в середине по высоте и сечению камеры.

В модернизированных крупнотоннажных УЗК (типа 21-10/1500) для создания условий, гарантирующих получение стабильного по кач-ву электродного кокса, предусмотрен подвод доп. тепла в коксовые камеры в виде паров ТГ коксования. Для этой цели часть ТГ, отбираемого с аккумулятора К-1, после нагрева в спец. змеевиках печи до t 520°C подают в камеры вместе со вторичным сырьем. Подача перегретого ТГ в камеры продолжается и после прекращения подачи сырья в течение 6 ч.

Технологический режим установки

t входа сырья в камеры, °С	490...510
t выхода паров из камеры, °С	440...460
Давл. в коксовой камере, МПа	0,18...0,4
Коэф. рециркуляции	1,2...1,6

В табл. 5.2 приведен мат. баланс УЗК при коксовании разл. видов сырья.

Таблица 5.2 — Выход продуктов при замедленном коксовании различных видов сырья

Показатель	Выход сырья, % от нефти	Кач-во сырья коксования							Выход на сырье, % мас.			
		Плотн., кг/м ³	Коксуемость, %	Вязкость усл. при 100 °С	Разгонка по Богданову, перегоняется, %				Газ и потери	Бензин	Коксовый дистиллят	Кокс
					при 300 °С	при 350 °С	при 400 °С	при 500 °С				
Мазут	46	950	9	5,2	10	21	—	—	9,5	7,5	68	15
Полугудрон	40	965	13	6	8,5	13	16	46	10	12	56	22
Гудрон	33	990	16	9	1,5	5	15	36	11	16	49	24
КО	28	1012	7,3	20	8	13	23	56	13,2	6,8	49	31
КО утяжеленный	27	1024	23	8,5	5	11	25	45	11	7	47	36

Особенности технологии произв-ва игольчатого кокса. с целью интенсификации электросталеплавильных процессов в последние годы широко применяют высококач-венные графитированные электроды, работающие при высоких удельных токовых нагрузках (30...35 Ом/см²). Зарубежный и отеч. опыт показывает, что получить такие электроды можно лишь на основе спец. малозольного и малосернистого, т.н. игольчатого, кокса. Только он может обеспечить такие необходимые св-ва спец. электродов, как низкий коэф. термического расширения и высокая электропроводимость. Потребности металлургии в таких сортах коксов за рубежом и в бывш. СССР непрерывно

возрастают. Игольчатый кокс по своим св-вам существенно отличается от рядового электродного: ярко выраженной анизотропией волокон, низким содержанием гетеропримесей, высокой удельной плотн. и хорошей графитируемостью.

Наиб. традиционное сырье для произв-ва игольчатого кокса — это малосернистые ароматизированные дистил. остатки ТК, газойлей КК, экстрактов масляного произв-ва, тяж. смолы пиролиза углевод., а также каменноугольной смолы. Аппаратурное оформление установки коксования для получения игольчатого кокса такое же, как на обычных УЗК. Температурный режим коксования при произ-ве игольчатого кокса примерно такой же, как при получении рядового кокса, только несколько выше кратность рециркуляции и давл. в реакторах. Прокалка игольчатого кокса, по ср. с рядовым, проводится при более высоких t (1400...1500 °С).

Произ-во игольчатого кокса требует обязательного наличия на НПЗ установки ТК дистил. сырья и УЗК. Имеющиеся на заводе ароматизированные остатки пропускают через ТК под повышенным давл. (6...8 МПа) с целью дальнейшей ар-и и повышения коксуемости остатка. Далее дистил. КО направляют на УЗК. Из сернистых гудронов дистил. КО для произв-ва игольчатого кокса можно получить путем термического крекирования гудрона, ВП КО и послед. ГО тяж. кр-гового ВГ. Для этой цели можно использовать также процесс ДА остатков, в частности процесс «Добен»: полученный деасфальтизат далее подвергается ГО и ТК дистил. сырья.

Комб. процесс ЗК и ТКДС, предложен институтом нефтепер. В этом процессе ТК подвергается ТГ коксования, что позволяет повысить глубину переработки гудрона и улучшить кач-во электродного кокса. Сравнительный мат. баланс УЗК и КУ ЗК и ТКДС (в % на гудрон) след.:

	ЗК	ЗК+ТКДС
газы.	11,0.	16,0
бензин	11,0.	20,0
ЛГ.	20	30,0
ТГ.	17,0.	—
кокс.	32,0.	34,0

Принципиальная схема комб. процесса ЗК и ТКДС изображена на рис. 5.4.

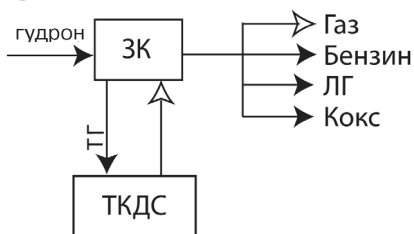


Рис. 5.4. Блок-схема КУ ЗК+ТКДС

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Лекция 20. Общие сведения о катализе и катализаторах. Классификация катализа и каталитических процессов

Кат-з (этот термин впервые был предложен шведским химиком Берцелиусом в 1835 г.) явл. исключительно эффективным методом осуществления в пром-сти хим. превращений. В наст. время до 90% всей хим. продукции мира изготавливается катал. путем. От развития кат-за в знач. степ. зависит техн. прогресс хим., нефтехим., нефтеперераб. и др. отраслей пром-сти.

Кат-з — многостадийный физ.-хим. процесс избирательного изменения механизма и скорости термодинамически возможных хим. р-ций веществом-кат-ром, образующим с участниками р-ций промежуточные хим. соед-я.

Различают *положительный кат-з* — увеличение скорости р-ции под влиянием кат-ра — и *отрицательный кат-з*, приводящий к уменьшению скорости хим. превращения. При положительном кат-зе промежуточное взаимодействие реагирующих в-в с кат-ром открывает новый, энергетически более выгодный (т. е. с меньшей высотой энергетического барьера), по ср. с терм-зом, реакционный путь (маршрут). При отрицательном кат-зе, наоборот, подавляется (ингибируется) быстрая и энергетически более легк. стадия хим. взаимодействия. Следует отметить, что под термином «кат-з» подразумевают преим. только положительный кат-з.

Важной особенностью кат-за явл. сохранение кат-ром своего состава в рез-те промежуточных хим. взаимодействий с реагирующими веществами. Кат-р не расходуется в процессе кат-за и не значится в стехиометрическом ур-нии суммарной катал. р-ции. Это означает, что кат-з не связан

с изменением свободной энергии кат-ра и, следовательно, *кат-р не может влиять на термодинамическое равновесие хим. р-ций*. Вблизи состояния равновесия кат-р в равной степ. ускоряет как прямую, так и обратную р-ции. При удалении от состояния равновесия это условие может и не выполняться.

То, что кат-р не участвует в стехиометрическом ур-нии р-ций, не означает абс. неизменности его состава и св-в. Под влиянием реагентов, примесей, осн. и побочных продуктов р-ций, циркуляции и t кат-р всегда претерпевает физ.-хим. изменения. В этой связи в пром. КП предусматриваются операции замены, периодической или непрерывной регенерации кат-ра.

Следующей важной особенностью кат-за явл. специфичность его действия. Нельзя рассматривать катал. активность как универсальное св-во кат-ра. Мн. кат-ры проявляют катал. активность в отношении одной или узкой группы р-ций. Для каждой р-ции целесообразно использовать свой наиб. активный и селективный кат-р.

Классификация кат-за и катал. р-ций. По агрегатному состоянию реагирующих веществ и кат-ра различают *гомогенный кат-з*, когда реагенты и кат-р находятся в одной фазе, и *гетерогенный кат-з*, когда катал. система включает несколько фаз. В нефтеперераб. гетерогенный кат-з, особенно с твердым кат-ром, распространен знач. больше, чем гомогенный.

По природе промежуточного хим. взаимодействия реагирующих веществ и кат-ра кат-з принято подразделять на след. три класса:

- 1) *гомол. кат-з*, когда хим. взаимодействие протекает по гомол. механизму;
- 2) *гетерол. кат-з* — в случае гетерол. природы промежуточного взаимодействия;
- 3) *бифункциональный (сложный) кат-з*, включающий оба типа хим. взаимодействия.

Ценность этой классификации заключается в том, что именно природа промежуточного хим. взаимодействия, а не агрегатное состояние реакционной системы определяет св-ва, к-рыми должен обладать активный кат-р. Так, при гомол. кат-зе разрыв электронных пар

в реагирующем в-ве обычно требует большой затраты энергии. Для того чтобы тепловой эффект, а следовательно, и энергия активации этой стадии не были бы слишком большими, одновр. с разрывом электронных пар должно протекать и обр-е новых электронных пар с участием неспаренных электронов кат-ра.

По гомол., преим. т. н. электронному кат-зу протекают р-ции окислительно-восстановительного типа (такой кат-з поэтому часто называют окислительно-восстановительным): гид-я, дегид-я, гидрог-за ГОС нефти, окисления и восстановления в произ-ве элементной серы, паровой конверсии углев-дов в ПВ, гид-я окиси углерода до метана и др.

Катал. активностью в отношении таких р-ций обладают переходные металлы (с незаполненными d- или f-оболочками) I подгруппы (Cu, Ag) и VIII группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) периодической системы Д. И. Менделеева, их окислы и сульфиды, их смеси (молибдаты никеля, кобальта, ванадаты, вольфраматы, хроматы), а также карбонилы металлов и др.

Гетеролитический, или ионный, кат-з, имеет место в катал. р-циях кр-га, из-и, циклизации, ал-я, деал-я, полимеризации углев-дов, дегидратации спиртов, гидратации алкенов, гид-за и мн. др. хим. и нефтехим. процессах.

К кат-рам ионных р-ций относят жидкие и твердые к-ты и основания (по этому признаку гетерол. кат-з часто называют к-тно-основным): H_2SO_4 , HF, HCl, H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , $AlCl_3$, BF_3 , SbF_3 , окислы алюминия, циркония, алюмосиликаты, цеолиты, ионообменные смолы, щелочи и др.

В техн. кат-зе (напр., в процессах КР и ГК) нашли широкое применение бифункциональные кат-ры, состоящие из носителя к-тного типа (окись алюминия, алюмосиликаты, промотированные галоидами, цеолитом и др.) с нанесенным на него металлом — кат-ром гомол. р-ций (Pt, Pd, Co, Ni, Mo и др.).

Гетерогенные кат-ры. Под термином «гетерогенный кат-р» подразумевают обычно твердый кат-р, нашедший применение в КП хим. технологии.

Гетерогенные кат-ры должны удовлетворять определенным требованиям *технологии КП*, осн. из к-рых следующие: 1) высокая катал. активность;

- 2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой р-ции;
- 3) высокая мех. прочность к сжатию, удару и истиранию;
- 4) достаточная стабильность всех св-в кат-ра на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том или ином методе регенерации;
- 5) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех св-в кат-ра;
- 6) оптимальные форма и геометрические размеры, обуславливающие гидродинамические характеристики реактора;
- 7) небольшие экон. затраты на произ-во кат-ра.

Обеспечение этих требований достигается гл. обр. при разработке состава и способа получения кат-ра.

Активность кат-ра определяется удельной скоростью данной катал. р-ции, т. е. кол-вом продукта, образующегося в ед. времени на ед. объема кат-ра или реактора.

В подавляющем бол-ве случаев в присутствии данного кат-ра, помимо осн. р-ции, протекает еще ряд побочных параллельных или последовательных р-ций. Доля прореагировавших исходных веществ с обр-ем целевых продуктов характеризует *селективность кат-ра*. Она зависит не только от природы кат-ра, но и от параметров КП, поэтому ее следует относить к определенным условиям проведения р-ции. Селективность зависит также от термодинамического равновесия. В нефтеперераб. иногда селективность условно выражают как отношение выходов целевого и побочного продуктов, напр. таких, как бензин/газ, бензин/кокс или бензин/газ + кокс.

Стабильность явл. одним из важнейших показателей кач-ва кат-ра, характеризует его способность сохранять свою активность во времени. От нее зависят стабильность работы установок, продолжительность их межремонтного пробега, технол. оформление, расход кат-ра, мат. и экон. затраты, вопросы охраны окружающей среды, технико-экон. показатели процесса и др.

В процессе длительной экспл. кат-ры с определенной интенсивностью претерпевают физ.-хим. изменения, приводящие к снижению или потере их катал. активности (иногда

селективности), т. е. кат-ры подвергаются физ. и хим. дезактивации.

Физическая дезактивация (спекание) кат-ра происходит под воздействием высокой t (в нек-рых КП) и в. п. и при его транспортировке и циркуляции. Этот процесс сопровождается снижением удельной поверхности как носителя (матрицы) кат-ра, так и активного компонента (в рез-те рекристаллизации — коалесценции нанесенного металла с потерей дисперсности).

Хим. дезактивация кат-ра обуславливается:

- 1) отравлением его активных центров нек-рыми содержащимися в сырье примесями, называемыми ядом (напр., сернистыми соед. в случае алюмоплатиновых кат-ров риф-га);
- 2) блокировкой его активных центров углистыми отложениями (коксом) или МОС, содержащимися в нефтяном сырье.

В зависимости от того, восстанавливается или не восстанавливается катал. активность после регенерации кат-ра, различают соотв. обратимую и необратимую дезактивации. Однако даже в случае обратимой дезактивации кат-р в конечном счете «старееет» и приходится выгружать его из реактора.

Гетерогенные кат-ры редко применяются в виде индивид. веществ и, как правило, содержат носитель и разл. добавки, получившие название модификаторов. Цели их введения разнообразны: повышение активности кат-ра (промоторы), его избирательности и стабильности, улучшение мех. и структурных св-в. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соотв. активную фазу и пористую структуру поверхности кат-ра.

В смешанных кат-рах, где компоненты находятся в соизмеримых кол-вах (напр., в алюмокобальт- или алюмоникельмолибденовых кат-рах процессов ГО нефт. сырья) могут образоваться новые, более активные соед., их твердый р-р в осн. компоненте или же многофазные системы, обладающие специфическим катал. действием. Так, Со или Ni в отдельности обладают высокой де- и гидрирующей активностью, но исключительно чувствительны к отравляю-

щему действию сернистых соед. Мо в отношении этой р-ции малоактивен, но обладает большим сродством к сернистым соед. Кат-ры, в к-рых одновр. присутствуют Мо и Со или Ni в оптимальных соотношениях, весьма эффективны в р-циях гидрог-за сернистых и др. ГОС нефт. сырья.

Не менее важна роль носителей гетерогенных кат-ров, особенно в случае дорогостоящих метал. кат-ров (Pt, Pd, Ni, Co, Ag). Подбором носителя достигаются требуемые пористая структура, удельная поверхность, мех. прочность и термостойкость. В кач-ве носителей используют окиси алюминия, алюмосиликаты, окиси хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур и др. прир. и синтет. мат-лы. На роль носителей бифункциональных кат-ров указывалось выше.

Особый класс представляют цеолитсодерж. алюмосиликатные кат-ры кр-га нефт. сырья. Гл. роль в них играют кристаллические цеолиты, имеющие каркасную структуру с относительно большими сотообразными полостями, к-рые сообщаются окнами малых размеров, связывающими полости между собой. В 1 г цеолита имеется ок. 1020 полостей и 800 м² поверхности, способной к ионному обмену на металлы. Цеолиты диспергируются в аморфной матрице, к-рая выполняет роль носителя с крупными порами, при кр-ге способствует первичному распаду высокомолекулярного нефт. сырья и тем самым готовит сырье для послед. вторичных р-ций на цеолите.

Большое влияние на кач-во кат-ра оказывает способ его получения. Поскольку катал. р-ция протекает на поверхности, целесообразно получить кат-р с *max* развитой поверхностью с большим кол-вом пор. Для разных р-ций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также их комбинации. Не менее важны форма и размер зерен кат-ра — от этого зависят удельная производительность, гидравлическое сопротивление слоя кат-ра и конструкция реакционных аппаратов (со стационарным, движущимся или псевдооживленным слоем кат-ра). Кроме того, сама активность ед. поверхности кат-ра зависит не только от его ХС, но и от способа его приготовления.

Адсорбция и кат-з. В гетерогенном кат-зе на твердом кат-ре промежуточное хим. взаимодействие реагентов

с кат-ром осуществляется лишь на его доступной для молекул реагирующих в-в, т. н. реакционной, поверхности посредством адсорбции. Удельная реакционная поверхность гетерогенного кат-ра определяется его пористой структурой, т. е. кол-вом, размером и характером распределения пор.

Однако не всякая поверхность твердого тела обладает катал. активностью. На поверхности одних веществ может происходить лишь физ. адсорбция, а др. — хемосорбция с более прочной хим. связью. Так, на поверхности активированного угля в-д и азот могут адсорбироваться лишь физически, а кислород и при высоких температурах в. п. подвергается хим. адсорбции и при их десорбции выделяются не O_2 и H_2O , а продукты их хемосорбции в виде CO , CO_2 и H_2 . Это свидетельствует о том, что тип и прочность промежуточной (т. е. поверхностной) хим. связи обуславливаются хим. строением твердого тела, а также средством последнего по отношению к молекулам реагентов.

Адсорбция, как физ., так и хим., обуславливается избыточной свободной энергией поверхности. Если валентные связи между атомами и ионами, расположенными внутри объема твердого тела, взаимно скомпенсированы (насыщены), то такой компенсированности межмолекулярных сил на его поверхности (как и на поверхности жид-ти) не происходит. Кроме того, поверхность твердого тела не явл. идеально гладкой, а имеет многочисленные ультрамикроскопические выступы и углубления разл. форм в зависимости от геометрии кристаллической решетки. Сама кристаллическая решетка также не всегда идеальна и однородна, и на ней имеются разл. рода дефекты и примеси. Степ. компенсированности валентных сил на разл. участках неоднородной поверхности твердого тела различна и, следовательно, неоднородна адсорбц. активность этой поверхности. Наиб. активные участки (центры) поверхности будут более энергично адсорбировать (хемосорбировать) молекулы реагентов. Следовательно, адсорбция (хемосорбция) неоднородна.

Физ. и хим. адсорбции различаются между собой по след. признакам:

1. Теплоты физ. адсорбции всегда малы и близки к теплотам конденсации (10...50 кДж/моль). Теплоты же хемо-

сорбции близки к теплотам хим. р-ций (80...400 кДж/моль и более).

2. Физ. адсорбция осуществляется обычно при низких t , близких к t конденсации адсорбата. Хим. адсорбция может иметь место как при низких, так и гораздо более высоких t .
3. Физ. адсорбция протекает практ. без энергии активации. Хемосорбция, подобно хим. р-ции, осуществляется со знач. энергией активации, и с повышением t ее скорость возрастает в соответствии с величиной энергии активации по закону Аррениуса.
4. Физ. адсорбция не обладает знач. специфичностью. Благодаря этой особенности она используется для измерения удельной поверхности твердых кат-ров и твердых тел. В противоположность этому хемосорбция, вследствие своей хим. природы, очень специфична.
5. Физ. адсорбция всегда обратима, благодаря чему в системе может установиться равновесие адсорбция \rightleftharpoons десорбция. Хемосорбция может быть и необратимой.
6. Физ. адсорбция может привести к обр-ю полимолекулярного слоя адсорбата. При хемосорбции, за нек-рым исключением, всегда образуется монослой сорбированных молекул.
7. Физ. адсорбция всегда экзотермична, в то время как хемосорбция может быть и эндотермической.
8. Под действием яда хемосорбция (и катал. р-ция) может подавляться полностью, в то время как адсорбция может протекать с заметной скоростью.

Для гетерогенного кат-за, протекающего на поверхности твердых кат-ров, имеют значение все формы адсорбции, однако решающая роль в гетерогенном кат-зе принадлежит хемосорбции: все гетерогенные КП начинаются с хемосорбции и заканчиваются практ. хемодесорбцией. Физ. адсорбция, хотя и не играет решающей роли в гетерогенном кат-зе, полезна как средство для иссл. пористой структуры твердых тел и удобна для определения удельной поверхности, формы и размеров пор, наличия закрытых пор и др. деталей геометрического строения пористых кат-ров и носителей, особенно в сочетании с электронной микроскопией и ртутной порометрией.

Лекция 21. Теории гетерогенного катализа

В наст. время еще нет единой и общепризнанной теории кат-за. В разное время исследователями ряда стран предлагались взаимно дополняющие друг друга частные теории, базирующиеся на разл. физ.-хим. аспектах катал. действия. Их можно подразделить на 2 группы:

- 1) теории, утверждающие преобладающую роль в кат-зе физ., пр. вс. адсорбционных, св-в кат-ра;
- 2) теории, базирующиеся на хим. подходе к сущности катал. действия.

К I группе можно отнести т. н. теории адсорбц. кат-за со след. видами адсорбции:

- точечной (одноцентральной) адсорбцией на однородной и неоднородной поверхностях (И. Лэнгмюр, Х. С. Тейлор, С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович, М. И. Темкин и др.);
- многоцентральной адсорбцией (мультиплетная теория А. А. Баландина (принцип геометрического соответствия) и теория активных ансамблей Н. И. Кобозева).

Ко II группе можно отнести:

- ранние теории промежуточного хим. соед. (Д. И. Менделеев, П. Сабатье, Н. Д. Зелинский, В. Н. Ипатьев);
- электронную теорию кат-за (Ф. Ф. Волькенштейн);
- принцип энергетического соответствия мультиплетной теории А. А. Баландина;
- совр. физ.-хим. теорию гетерогенного кат-за Г. К. Борескова.

Надо отметить, что в кат-зе одинаково важны как физ., так и хим. закономерности катал. действия. Так, без знания хим. сущности (т. е. «химизма») кат-за невозможен научно обоснованный подбор типа и ХС кат-ра, а кинетическое описание катал. р-ции на данном кат-ре невозможно без знания закономерностей физ. (точнее, физ.-хим.) процессов, протекающих на границе раздела фаз, напр. адсорбц. (хемосорбционных) процессов.

В соответствии с совр. физ.-хим. представлениями о сущности кат-за кат-р и реагирующие в-ва следует рассматривать как единую катал. реакционную систему, в к-рой хим. превращения испытывают не только реагенты под дейст-

вием кат-ра, но и кат-р при взаимодействии с реагентами. В рез-те такого взаимн. воздействия в реакционной системе устанавливается стационарный состав поверхности кат-ра, определяющий его катал. активность. Отсюда следует, что кат-р не просто место осуществления р-ции, а непосредственный участник хим. взаимодействия, и его катал. активность обуславливается хим. природой кат-ра и его хим. средством к реагентам.

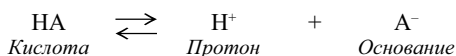
Исходя из осн. постулата о хим. природе взаимодействия в катал. реакционной системе можно сформулировать некоторые важные для предвидения катал. действия термодинамические и кинетические принципы.

1. Кат-р должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реагирующих в-в (с обр-ем координационных, ионных или ковалентных связей).
2. Изменение свободной энергии процессов взаимодействия в катал. реакционной системе должно быть менее отрицательным, чем изменение свободной энергии кат-зируемой р-ции, т. е. соед. реагирующих в-в с кат-ром должны быть термодинамически менее прочными, чем продукты р-ции (если это требование не соблюдается, кат-р быстро выходит из строя, образуя нерегенерируемое прочное хим. соединение).
3. Многостадийный КП термодинамически будет наиб. выгодным (вероятным), если изменения свободной энергии на каждой из стадий примерно одинаковы и равны половине изменения теплого эффекта суммарного процесса.
4. В кинетическом отношении катал. р-ция будет идти с большей скоростью, если в рез-те промежуточного хим. взаимодействия кат-р будет снижать энергию активации хим. р-ции (или одновр. повышать предэкспонент Аррениуса). Это правило согласуется с принципом компенсации энергии разрывающихся связей в кат-зе. Оно согласуется также с принципом энергетического соответствия мультиплетной теории А. А. Баландина.
5. Установлена определенная закономерность между специфичностью катал. действия и типом кристаллической структуры твердых тел. Катал. активностью ионного и электронного типов обладают твердые тела соотв.

с ионной и металлической кристаллической структурой, а также кристаллы промежуточного (ионно-металлического) типа. Молекулярные и ковалентные кристаллы в отношении кат-за практ. инертны.

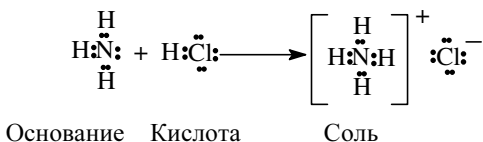
Ионный кат-з. Кат-рами в ионном (гетерол.) кат-зе явл. к-ты и основания. Катал. активность к-т и оснований обусловливается способностью их к обмену реагирующей молекулой ионом или парой электронов с обр-ем промежуточного соед. ионного типа, обладающего высокой реакционной способностью.

Согласно протонной теории Бренстеда и Лоури, к-та и основание — в-ва, являющиеся соотв. донором или акцептором протона, т. е.



В теории Бренстеда-Лоури отличительным признаком к-ты считается наличие в ее молекуле протона. Эта теория не рассматривает проявления к-тного характера веществами, не содерж. в-да, напр. SnCl_4 , BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , алюмосиликата, цеолита и др. Недостатки протонной теории устранены и дополнены в электронной теории к-т и оснований Льюиса.

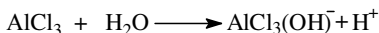
По *электронной теории* Льюиса к-той и основанием явл. вещества, являющиеся соотв. акцептором и донором электронных пар. Льюисовские к-ты (L-к-ты) и основания могут не содержать протонов и, следовательно, явл. апротонными. К-тно-основное взаимодействие заключается в обр-и донорно-акцепторной связи типа



Бол-во катионов явл. L-к-тами, а анионов — льюисовскими основаниями. Соли — типичные к-тно-осн. комплексы. Как видно, электронная теория Льюиса рассматривает вопрос о к-тах и основаниях более широко, чем др. теории.

Наиб. типичным примером р-ций, протекающих по механизму общего к-тного кат-за, явл. катал. превращения углевод. нефти, имеющие место в таких важных в нефтеперераб. процессах, как КК, ИЗ и ал-е.

Апротонные к-ты Льюиса (AlCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , SbF_5) часто кат-зируют те же р-ции, что и протонные к-ты Бренстеда, причем активность апротонных к-т иногда выше, чем протонных. Обуславливается это тем, что в водных средах (напр., в КК в присутствии в.п.) апротонные к-ты превращаются в протонные:

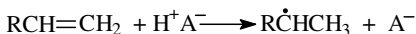


При взаимодействии с к-тами углевод. ведут себя как слабые основания. Из всех классов углевод. наиб. основностью обладают алкены, при этом основность изоалкенов выше.

Полициклические арены явл. знач. более сильными основаниями по ср. с моноциклическими. Алканы характ-ся наим. слабой основностью.

В нефтеперераб. принято называть образующиеся при взаимодействии углевод. с к-тным кат-ром первичное (промежуточное) соед. карбений-ионом или карбкатионом, а кат-з — соотв. карбений-ионным.

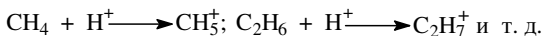
Карбкатионы наиб. легко образуются при передаче протона от бренстедского к-тного кат-ра к молекуле алкена, к-рый может образоваться при терм-зе углевод.:



Надо отметить, что протон H^+ (гидрид-ион, гидрид-радикал H) характ-ся исключительно высокой реакционной способностью, что объясняется отсутствием у него электронной оболочки. Гидрид-ион — единственный катион, не имеющий электрона. Диаметр H^+ примерно в 10⁴ раза меньше диаметра любого др. катиона.

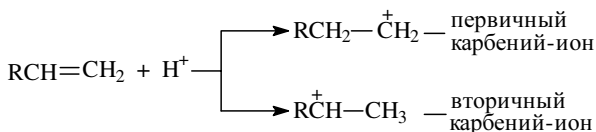
Карбкатион, образующийся при взаимодействии протона с алкеном, называют карбений-ионом. Термин «карбоний-ион», часто неправильно используемый в литературе, отно-

сят к карбкатиону, образуемому в рез-те присоед. протона к парафину:



При атаке протоном алкена π -электроны двойной связи используются для обр-я новой σ -связи между протоном и одним из углеродных атомов, образующим двойную связь, при этом второй углеродный атом углев-да заряжается положительно. Т. о., карбений-ион явл. промежуточной структурой между алкеном, имеющим π -связь, и парафином, в к-ром есть только σ -связь.

При взаимодействии алкена с протоном возможно обр-е двух разных карбений-ионов:



Расчеты показывают, что теплота обр-я первичных карбениевых ионов на 81 кДж/моль больше, чем для вторичных, и на 81 + 61 кДж/моль больше, чем для третичных. Вследствие этого первичные карбениевые ионы быстро переходят в третичные.

Карбениевые ионы явл. высокоактивными частицами, вступающими во вторичные р-ции с углев-дами с исключительно большой скоростью. Активность (константа скорости) карбений-ионов на несколько порядков выше активности радикалов.

Осн. р-циями карбкатионов, как и радикалов, явл. мономолекулярный распад по β -правилу и бимолекулярные р-ции замещения и присоединения. Существенное отличие карбкатионов от радикалов — способность первых к из-и, что объясняется знач. снижением свободной энергии при переходе от первичного к вторичному и третичному карбкатионам.

Электронный кат-з. В электронном (окислительно-восстановительном) кат-зе ускоряющее действие кат-ров дости-

гается облегчением электронных переходов в гомол. р-циях за счет свободных электронов переходных металлов.

Переходные металлы явл. активными кат-рами в подавляющем бол-ве окислительно-восстановительных р-ций. Железо, напр., явл. классическим кат-ром синтеза аммиака. Кобальт, никель, медь и металлы платиновой группы проявляют высокую активность в процессах гид-я и дегид-я, а также окисления. Серебро явл. практ. единственным кат-ром парциального окисления (напр., этилена до его окиси).

Характерной особенностью переходных металлов явл. незавершенность их электронных d-оболочек, определяющая их специфические хим. (переменная валентность, склонность к комплексообразованию), мн. физ. (обр-е кристаллов метал. типа, работа выхода электрона из металла, электропроводимость, магнитные св-ва и др.) и катал. св-ва.

В кристаллическом состоянии часть электронов из d-оболочек переходит в зону проводимости и возникает возможность обмена электронами между d- и внешней s-оболочкой. Энергетическая легкость подобного перехода (определяемая работой выхода электрона из металла) приводит к тому, что на внешней поверхности кристалла образуется определенное число свободных электронов. Их наличие приводит к появлению на поверхности свободных валентностей — положительных в случае свободного электрона (электронно-донорная проводимость) и отрицательных при отсутствии электрона (электронно-акцепторная, т. н. «дырочная», проводимость) у частицы, расположенной на поверхности кристалла.

Наличие свободных валентностей на поверхности электронных кат-ров определяет пр. вс. их адсорбц. (хемосорбционные) св-ва. При этом возможны два разл. механизма процесса хемосорбции.

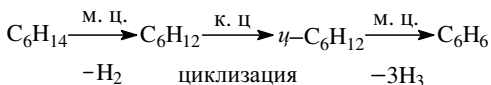
1. Поверхность кат-ра обладает меньшим сродством к электрону адсорбирующегося атома или молекулы, как, напр., хемосорбция кислорода на металлической поверхности. В этом случае возникает ковалентная связь за счет перехода свободных электронов из металла к кислороду (т. е. кислород явл. окислителем).
2. Поверхность металла обладает большим сродством к электрону, по ср. со сродством к электрону адсорбирующей

щегося атома. Типичный пример — хемосорбция в-да на металлической поверхности (напр., платины). В этом случае происходит переход электрона от адсорбирующейся молекулы в металл (в-д явл. восстановителем).

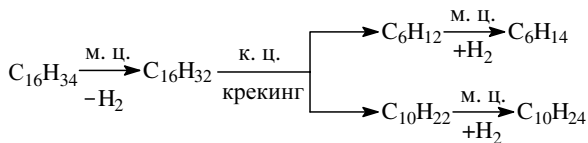
Бифункциональный кат-з имеет место в др. промышленно важных процессах, в к-рых одни стадии сложной р-ции протекают по ионному, а др. — электронному кат-зу. По такому ионно-электронному кат-зу осуществляются р-ции ар-и (дегидроциклизации) нормальных алканов и пятичленных цикланов в процессе КР бензина, р-ции деструктивного гид-я в процессе ГК, а также ИЗ C_4-C_6 алканов.

Естественно, кат-ры бифункционального кат-за должны содержать в своем составе одновр. оба типа центров — и метал. (м. ц.), и к-тные (к. ц.). Так, полиметал. алюмоплатиновый кат-р риф-га представляет собой платину, модифицированную редкоземельными металлами (напр., Re), на носителе — окиси алюминия, промотированном к-той (хлором). В кат-ре ГК, напр. алюмокобальтмолибденцеолитовом (или алюмоникельмолибденцеолитовом), Co + Mo или Ni + Mo осуществляют гидрирующе-дегидрирующие функции, а цеолит явл. к-тным компонентом. В кач-ве примера приведем возможные схемы протекания подобных р-ций.

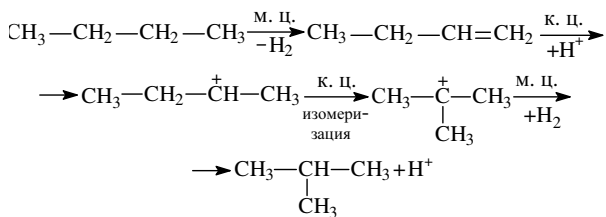
1. Р-ция дегидроциклизации нормального гексана:



2. Р-ция ГК $C_{16}H_{34}$:



3. Р-ции ИЗ *n*-бутана



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Лекция 22. Теоретические основы каталитического крекинга

Основное целевое назначение КК — произ-во с *max* высоким выходом (до 50% и более) ВО бензина и ценных сжиженных газов — сырья для послед. произ-в ВО компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и МТБЭ, а также сырья для нефтехим. произ-в. Получающийся в процессе ЛГ используется обычно как компонент ДТ, а ТГ с высоким содержанием полициклических аренов — как сырье для произ-ва техн. углерода или высококач-венного электродного кокса (напр., игольчатого).

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

Сырье КК. В кач-ве сырья в процессе КК в течение мн. десятилетий традиционно использовали вакуумный дистиллят (газойль) широкого ФС (350...500 °С). В ряде случаев в сырье КК вовлекаются газойлевые фр-и термодеструктивных процессов, ГК, рафинаты процессов ДА мазутов и гудронов, полупродукты масляного произ-ва и др.

В последние годы в мир. нефтеперераб. наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На совр. зарубежных установках перешли к перераб. ГВГ с $t_{к.к.}$ 540...620 °С. На специально запроектированных установках КК подвергают перераб. остаточное сырье: мазуты и даже гудроны или их смеси с дистил. сырьем без или после предварительного облагораживания ГО, ДА или деметал.

Всю совокупность показателей, характеризующих качество сырья, по степ. влияния на процесс КК условно можно подразделить на след. 3 группы:

- 1) показатели, влияющие на выход (т.е. на мат. баланс) и кач-во продуктов кр-га: фракционный и групповой ХС и содерж-е ГОС;
- 2) показатели, влияющие на обратимую дезактивацию кат-ра, такие как плотн., коксуемость и содерж-е сернок-тных смол;
- 3) показатели, влияющие на необратимую дезактивацию кат-ра: содерж-е металлов, пр. вс. ванадия и никеля.

По ФС к сырью процесса предъявл. след. требования:

- практ. полное отсутствие бензино-лигроиновых фр-й, поскольку в условиях кр-га они претерпевают незнач. превращения, к тому же нерационально загружают реакционный аппарат и отрицательно влияют на ОЧ бензина;
- ограниченное (до 10%) содерж-е фр-й, выкипающих до 350 °С;
- ограниченная $t_{к.к.}$ (500...620 °С), что обуславливается концентрированием в высококипящих фр-ях коксогенных компонентов сырья (смол и асфальтенов) и ГОС и металлов.

Групповой ХС сырья более знач. влияет на выход и кач-во продуктов КК. В бол-ве ВГ, направляемых на КК, в зависимости от типа исходной нефти содерж-е в них групповых компонентов колеблется в довольно широких пределах: парафиновых 15...35, циклановых 20...40 и ароматических 15...60%.

Наилучшим для КК по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) явл. сырье с преобладанием парафиновых и циклановых углев-дов. Полициклические арены и смолы сырья в условиях кр-га дают мало бензина и мн. тяж. фр-й и кокса. Сернистые и кислородные соед. однотипного по ХС сырья не оказывают существенного влияния на мат. баланс КК, но ухудшают кач-во продуктов. Однако следует указать, что с увеличением содерж-я ГОС в сырье, как правило, одновр. повышается содерж-е в нем полициклических углев-дов и смол.

К компонентам, обратимо дезактивирующим кат-ры кр-га, относят полициклические арены, смолы, асфальтены и азотистые соед. сырья. Об обратимой дезактивирующей способности сырья можно косвенно судить по плотн., а кол-венно — по коксуемости, определяемой по Конрадсону. Как правило, чем выше коксуемость сырья, тем больше выход кокса на кат-ре.

Обычно на установках КК преим. перерабатывают типовое сырье (ВГ 350...500 °С) с коксуемостью не более 0,3...0,5% мас. Если регенератор имеет запас мощн. по массе сжигаемого кокса, то может быть использовано сырье с коксуемостью до 2...3% мас. На спец. установках, предназначенных для кр-га остаточного сырья и имеющих системы отвода тепла из регенератора, допускается коксуемость сырья до 5% мас.

Обратимыми ядами для алюмосиликатных кат-ров явл. азотистые основания: они прочно адсорбируются на к-тных активных центрах и блокируют их. При одинаковых осн. св-вах большее дезактивирующее воздействие на кат-р оказывают азотистые соед. большей ММ. После выжига кокса активность отравленного азотистыми основаниями кат-ра полностью восстанавливается. Цеолитсодерж. кат-ры, благодаря молекулярно-ситовым св-вам, отравляются азотом в знач. меньшей степени, чем аморфные алюмосиликатные.

МОС, содержащиеся преим. в высококипящих и особенно остаточных фр-ях нефти, относят к *необратимо дезактивирующим компонентам сырья кр-га*. Блокируя активные центры кат-ра, они отрицательно влияют не только на его активность, но и на селективность. Так, по мере увеличения содерж-я никеля и ванадия, являющихся дегидрирующими металлами, в продуктах кр-га интенсивно возрастает выход в-да и сухих газов, а выход бензина существенно снижается.

На установках КК, на к-рых не предусмотрены спец. приемы по улавливанию или пассивации отравляющего действия металлов, содерж-е их в сырье нормируется не более 2 г/т.

Для перераб. сырья с коксуемостью более 10% мас. и содерж-ем металлов 10...30 г/т и более требуется обязательная его предварительная подготовка.

Кат-ры КК — сложные многокомпонентные системы, состоящие:

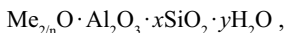
- 1) из матрицы (носителя);
- 2) активного компонента — цеолита;
- 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Матрица кат-ров выполняет функции как носителя — поверхности, на к-рой затем диспергируют осн. активный компонент — цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого к-тного кат-ра предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефт. сырья. в кач-ве мат-ла матрицы преим. применяют синтез. аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись осн. пром. кат-рами КК до разработки цеолитсодерж. кат-ров.

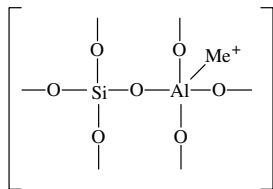
Активным компонентом кат-ров КК явл. цеолит, к-рый позволяет осуществлять вторичные катал. превращения углевод. сырья с обр-ем конечных целевых продуктов.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой след. общей формулы:



где n — валентность катиона металла Me ; x — мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем; y — число молей воды.

Хим. формулу первичной структурной ед. цеолитов — тетраэдров кремния и алюминия — можно представить в виде:



Тетраэдры с ионами Si^{4+} электрически нейтральны, а тетраэдры с ионами трехвалентного алюминия Al^{3+} имеют заряд

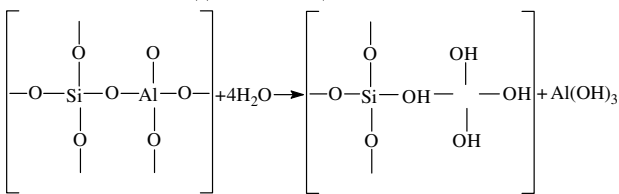
минус единица, к-рый нейтрализуется положительным зарядом катиона Me^+ (сначала катионом Na^+ , поскольку синтез чаще ведется в щелочной среде, затем в рез-те катионного обмена — катионами др. металлов, катионом NH_4 или протоном H^+).

Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры Бренстеда) и обуславливает его к-тные св-ва и, следовательно, катал. активность.

Натриевая форма цеолитов каталитически малоактивна и наим. термостабильна. Оба эти показателя существенно улучшаются при увеличении силикатного модуля цеолитов, а также степ. ионного обмена на двухвалентные и особенно на трехвалентные металлы. Среди них более термостабильны цеолиты типа ReY , обладающие к тому же важным св-вом — высокой катал. активностью. Благодаря этим достоинствам цеолиты серии ReY как активный компонент кат-ров кр-га получили исключительно широкое применение в мир. нефтепераб.

Важным этапом в обл. дальнейшего совершенствования цеолитных кат-ров КК явилась разработка (в 1985 г. фирмой «Юнион карбаид») нового поколения цеолитов, не содерж. редкоземельных элементов, — т. н. хим. стабилизированных цеолитов.

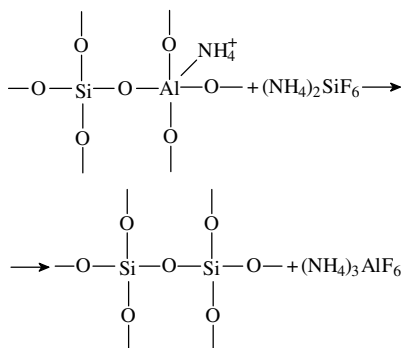
В условиях воздействия высоких температур и в. п. цеолиты ReY даже при полном редкоземельном обмене подвергаются частичной деалюминации:



В рез-те гидродеалюминации в суперклетке образуется пустота, что явл. причиной постепенного разрушения кристалла цеолита. Гидроксид алюминия, к-рый не выводится из кристалла, а откладывается внутри суперклетки цеолита, обладает, кроме того, нежелательной катал. активностью

(к-тностью Льюиса, ускоряющей р-ции обр-я легк. газов и кокса).

Хим. стабилизация цеолитов заключается в низкотемпературной хим. обработке их фторосиликатом аммония по р-ции:



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

Недостатком всех цеолитов явл. их не очень высокая мех. прочность в чистом виде, и поэтому они в кач-ве пром. катра не используются. Обычно их вводят в диспергированном виде в матрицу кат-ров в кол-ве 10...20% мас.

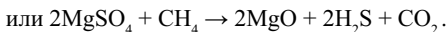
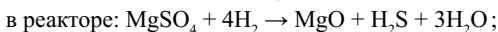
Вспомогательные добавки улучшают или придают некоторые специфические физ.-хим. и мех. св-ва цеолитсодержа-

щим алюмосиликатным кат-рам (ЦСК) кр-га. Совр. и перспективные процессы КК требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких св-в ЦСК, как износостойкость, мех. прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т. д., а также тех св-в, к-рые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу.

Ниже приводится перечень наиб. типичных вспомогательных добавок:

- а) *в кач-ве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного кат-ра*, применяют чаще всего платину, нанесенную в малых концентрациях (<0,1 % мас.) непосредственно на ЦСК или на окись алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК. Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет знач. повысить полноту и скорость сгорания кокса, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание СО над слоем кат-ра, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и др. оборуд. (из отеч. промоторов окисления можно отметить КО-4, КО-9, Оксипром-1 и Оксипром-2);
- б) с целью улучшения кач-ва целевых продуктов в последние годы стали применять добавки на основе ZSM-5, *повышающие ОЧ бензинов* на 1...2 пункта;
- в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК в последние годы весьма эффективно применяют технологию КК с подачей в сырье спец. *пассиваторов металлов*, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на кат-ре, в неактивное состояние, напр., в рез-те обр-я соед. типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырье в виде водо- или маслярастворимой добавки. Подача пассиваторов резко снижает выход кокса и в-да, увеличивает выход бензина и произв-сть установки (в наст. время пассиваторы применяют на 80 % установок КК остатков в США и ок. 50 % установок в Зап. Европе);

- г) в последние годы внедряется ЦСК с твердой добавкой — *ловушкой ванадия и никеля*, содерж. оксиды Са, Mg, титанат бария и др., адсорбирующие в 6..10 раз больше металлов, чем сам кат-р;
- д) при КК негидроочищенного сырья образуются (в регенераторе) оксиды серы и азота, отравляющие атмосферу. В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности пром. процессов исключительно актуальной становится проблема улавливания вредных компонентов газовых выбросов. Если в состав ЦСК ввести твердую добавку MgO или CaO, то такой кат-р становится *переносчиком оксидов* серы из регенератора в реактор по схеме:



Образующийся серов-д, выводимый из реактора вместе с продуктами кр-га, будет извлекаться затем из газов аминной очисткой;

- ж) *для повышения мех. прочности* ЦСК в состав аморфной матрицы дополнительно вводят тонкодисперсную окись алюминия (α -форму). Кроме того, для снижения потерь кат-ра от истирания и уменьшения коррозии аппаратуры в системах кат-ра в циркулирующий кат-р вводят *смазывающие порошки* из смеси окиси магния, карбоната и фосфата кальция, иногда титаната бария. Эти добавки взаимодействуют при высокой t с поверхностью кат-ра, в рез-те чего на ней образуется глянec, способствующий снижению истирания.

Пром. кат-ры КК. На отеч. установках с движущимся слоем шарикового кат-ра применялись и продолжают пока применяться шариковые кат-ры АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар-2 и Цеокар-4 (все с РЗЭ).

Из микросферических ЦСК применение находят: КМЦР-2 (2% La_2O_3), МЦ-5 и РСГ-6Ц (по 4% La_2O_3), КМЦР-4 (с промотором дожига) и др. Из зарубежных ЦСК более известны след. марки кат-ров: Дюрабед, Супер (Д, экстра Д), СВЗ, Октакэт-11, Резидкэт и др.

Мир. произ-во кат-ров КК в наст. время составляет ок. 400 тыс. т в год. По объему произв-ва наиб. крупными кат-ными фабриками владеют фирмы «Грейс Девисон» (США, Германия — 43%), «Энгельгард» (США, Нидерланды — 27%) и «Акзо Нобель» (США, Нидерланды, Бразилия — 26%).

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

В последние годы было разработано и широко внедряется новое исключительно эффективное поколение т. н. *кат-ров «без связующего»* фирмы «Энгельгард» (напр., марки Д8Р-840). По этой технологии синтез цеолита осуществляется непосредственно в порах носителя без использования связующего компонента. Характерная особенность этих кат-ров — весьма высокая их насыпная масса (0,92...0,96 г/мл), что обеспечивает высокую эффективную работу циклонов, устойчивое и стабильное псевдоожижение, устойчивую регулируемую скорость циркуляции и перенос большого кол-ва тепла из регенератора в реактор. Надо отметить также след. достоинства кат-ров фирмы «Энгельгард»:

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

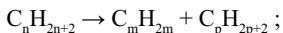
Лекция 23. Механизм и химизм каталитического крекинга

Из изложенных в предыдущих лекциях закономерностей кат-за и анализа физ.-хим. св-в кат-ров и сырья КК можно констатировать, что:

- хим. превращения крекируемого сырья осуществляются по карбений-ионному механизму посредством хемосорбции молекул углеводков к поверхности кат-ра, состоящего из слабоактивной крупнопористой матрицы из алюмосиликата и из активного компонента — цеолита;
- каждый акт хемосорбции осуществляется обменом протоном между кат-ром и реактантом, причем нет принципиальной разницы между протонами, отщепляемыми из цеолита или из алюмосиликата. Процесс хемосорбции может начаться с отрыва протона на одних центрах и закончиться с возвратом протона на др. центры кат-ра. Следовательно, в катал. хим. процессе может иметь место миграция хемосорбированных молекул по поверхности кат-ра;
- КП может осуществляться посредством точечной или мультиплетной (особенно р-ции скелетной из-и) хемосорбции;
- поскольку поверхность цеолитов, имеющих поры малых размеров, недоступна для диффузии крупных молекул исходного сырья, первичные хим. р-ции, напр. кр-га или деал-я, должны протекать преим. на поверхности матрицы кат-ра.

Хим. превращения углеводков крекируемого сырья, протекающие по карбений-ионному цепному механизму на поверхности ЦСК, можно представить в целом в след. последовательности.

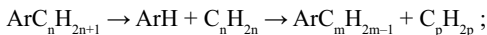
1. Первичные мономолекулярные р-ции кр-га и деал-я (распад по С–С-связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с обр-ем низкомолекулярных (н. м.) углеводков:
 - а) кр-г алканов с обр-ем н. м. алкана и алкена:



б) кр-г алкенов с обр-ем н. м. алкенов:



в) деал-е алкил-аренов:

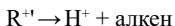
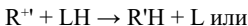
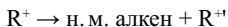
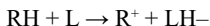


г) кр-г цикланов с обр-ем алкенов:

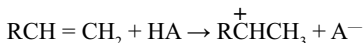


где $n = m + p$.

Первичные р-ции распада могут осуществляться либо термически по радикально-цепному механизму, либо каталитически на апротонных (льюисовских) центрах алюмосиликатной матрицы ЦСК:



2. Вторичные бимолекулярные р-ции на поверхности цеолита с участием карбений-ионов, образующихся преим. присоединением протона к алкену (инициирование цепи):



Различие по реакционной способности образующихся карбкатионов обуславливает вероятные направления превращений и степ. участия их в дальнейших р-циях. Установлено, что стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду: $CH_3 <^+ C_2H_5 <^+$ первичный < вторичный < третичный.

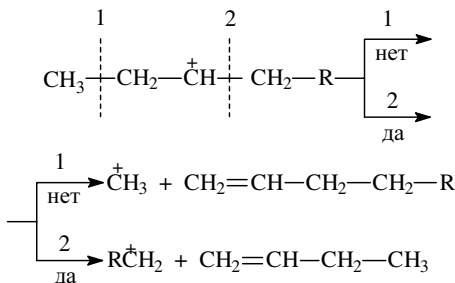
Третичный карбениевый ион явл. самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изоалканов, особенно изобутана, при КК.

Р-ции развития цепи включают след. наиб. характерные р-ции карбениевых ионов: распад С-С-связи, перенос гидридоиона (H-перенос), ИЗ, циклизацию, дециклизацию, деал-е, ал-е, полимеризацию, поликонденсацию и др.

Обрыв цепи превращений карбениевых ионов происходит возвратом протона к поверхности кат-ра или отнятием электрона от центров Льюиса.

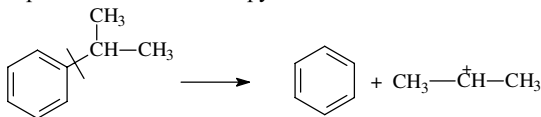
Распад C–C-связи карбений-иона явл. одной из наиб. важных целевых р-ций, приводящих к обр-ю низкомолекулярных топливных фр-й и C₃–C₄ углевод-ов в газах КК. Для этой р-ции применимы след. правила:

- легче всего разрывается C–C-связь, находящаяся в β-положении по отношению к атому углерода, несущему заряд (правило — β-распада);
- у образующихся алкенов имеется двойная связь у первого углеродного атома;
- из нескольких возможных вариантов более вероятен β-распад карбений-иона с обр-ем алкена с меньшей длиной цепи:



Продукт первичного β-распада — карбений-ион R⁺CH₂ — может снова крекироваться до обр-я более стабильных карбкатионов или углевод-ов (после отдачи протона или присоед. электрона);

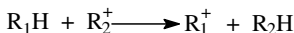
- более выгодным для алкиленов или алкилцикланов явл. отрыв всей алкильной группы:



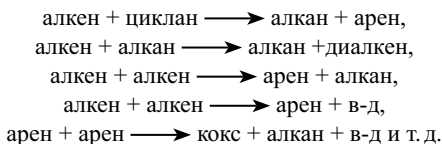
Поскольку обр-е ⁺CH₃ и ⁺C₂H₅ требует высоких энергетических затрат, цепной распад карбкатионов прерывается

до обр-я карбениевых ионов с числом углеродных атомов 3...5.

Перенос гидрид-иона (H-перенос) можно проиллюстрировать след. образом:



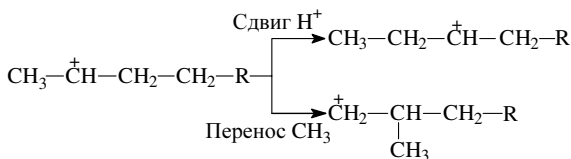
Установлено, что лучшие гидридные доноры — цикланы, полициклические цикланы или гибридные углевод-ды, изоалканы и даже алкены. Энергетически более выгоден отрыв гидрид-иона от третичного, затем вторичного и менее выгоден от первичного углеродного атома. Активными акцепторами гидрид-ионов явл. наим. стабильные высокорекреакционно-способные карбений-ионы или углевод-ды, содерж. несколько π -связей, напр. диалкены. Именно H-перенос обуславливает повышенные выход топливных фр-й и хим. стабильность бензинов КК. По H-переносу осуществляются след. р-ции КК:



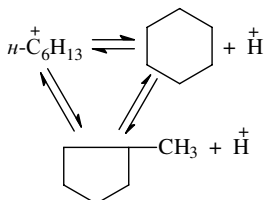
ИЗ карбениевых ионов явл. наряду с распадом важной целевой реакцией, повышающей товарные кач-ва продуктов КК.

В бол-ве случаев ИЗ протекает быстрее, чем кр-г, и поэтому часто предшествует β -распаду. Сочетание р-ций ИЗ и β -распада обуславливает повышенное содерж-е в продуктах КК углевод-дов изостроения.

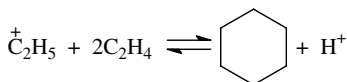
ИЗ карбениевых ионов может происходить либо путем передачи протона (гидридный сдвиг), либо метильной групп (скелетная из-я) вдоль углевод-дной цепи:



Циклизация и дециклизация как обратимые р-ции с участием карбений-ионов протекают, по-видимому, через мультитиплетную хемосорбцию:



или через диеновый синтез:



Циклопентаны в условиях КК более устойчивы, чем циклогексаны. Циклогексаны в этих условиях могут подвергаться дегидро- в арены посредством Н-переноса.

При наличии длинных боковых цепей в циклоалкановом карбениевом ионе возможны ИЗ боковой цепи и деал-е.

Бициклические циклоалкановые карбениевые ионы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические.

Ал-е и полимеризация — р-ции, противоположные кр-гу, протекают по карбений-ионному механизму. При t ниже 400 °С они доминируют над кр-гом, а при высоких t равновесие смещается в сторону деал-я и деполимеризации.

Конденсация аренов, дающая соед. с более высокой ММ, вплоть до кокса, характерна для КК. При этом ареновый карбений-ион вступает в последовательные р-ции присоед. (конденсации) к ароматическим углев-дам и Н-переноса.

Коксообразование. При осуществлении р-ций углев-дов на к-тных кат-рах образуется углеродистый мат-л, называемый коксом, к-рый не десорбируется с поверхности кат-ра. Этот мат-л имеет атомное отношение в-да к углероду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические характеристики, аналогичные таковым для полициклических ароматических соед-й.

При кр-ге аренов кокс получается более обогащенным углеродом, чем при кр-ге парафинистого сырья. В составе кокса кр-га сернистого нефт. сырья всегда содержится сера. В ср. отношении содерж-я серы в коксе к ее содерж-ю в сырье кр-га близко к единице.

Вследствие экранизации активных центров ЦСК коксовыми отложениями активность кат-ра КК быстро снижается. Эта дезактивация явл. обратимой, т. к. после окислительной регенерации первоначальная активность практ. полностью восстанавливается. При этом тепло регенерации полезно используется для обеспечения теплового баланса в системе. Кроме того, образующийся при выводе из сырья избытка углерода в-д полезен в р-циях Н-переноса, тем самым для увеличения выхода бензина на сырье и повышения его хим. стабильности.

Из сопоставления кач-ва продуктов можно указать на след. преимущества КК перед ТК:

- КК протекает более селективно и приводит к преим. обр-ю C_3-C_4 углевод-ов в газах, в то время как в газах ТК преобладают C_1-C_2 углевод-ды;
- благодаря более интенсивному протеканию р-ций ИЗ (двойных связей и скелетной) и ар-и в продуктах КК содержится знач. больше алканов и алкенов изостроения и аренов;
- в продуктах КК благодаря р-циям Н-переноса отсутствуют диалкены и содержится знач. меньше моноалкенов;
- КК позволяет получить бензины с более высокими ОЧ и хим. стабильностью и большим выходом.

Лекция 24. Основы управления процессом каталитического крекинга

Рез-ты КК определяются в целом такими показателями, как глубина превращения (конверсии) сырья, выход целевых продуктов и их кач-во.

Под глубиной превращения сырья принято понимать суммарный выход продуктов, отличающихся от исходного сырья ФС. При кр-ге традиционного сырья — ВГ (фр-я 350...500 °С) — такими продуктами явл. газ + бензин + дизельная фр-я (ЛГ) + кокс. ТГ, выкипающий при тех же температурных пределах, что и сырье, обычно принимают как непревращенную часть сырья, хотя он отличается от последнего по ХС.

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

Требуемые глубина конверсии сырья и кач-во целевых продуктов КК достигаются управлением технол. процессом посредством регулирования его оперативными параметрами.

К нерегулируемым параметрам КК можно отнести кач-во сырья, кач-во кат-ра (напр., его индекс активности*, тип и конструкцию реакционных аппаратов, обеспечивающие заданный в соответствии с проектом технол. режим и произ-сть по сырью.

К оперативным, т. е. регулируемым, относят обычно те параметры, к-рые входят в кинетические ур-ния (или математические модели) химико-технол. процессов, т. е. t , время контакта τ и концентрация реактантов. Применительно к рассматриваемому процессу КК оперативными параметрами реактора явл. t в зоне кр-га, время контакта сырья с катром, кратность циркуляции кат-ра и коэф. рециркуляции остатка кр-га.

Вместо времени контакта τ на практике более часто употребляется термин «объемная» или «массовая скорость

* Индекс активности кат-ров определяется выходом бензаина из стандартного сырья на модельной установке.

подачи сырья» — отношение кол-ва сырья, подаваемого в реактор в ед. времени, к кол-ву (объему или массе) кат-ра в реакторе. По существу, обратная функция от объемной скорости подачи сырья есть время контакта, правда, фиктивное, поскольку в этих расчетах не учитывается порозность слоя кат-ра, иногда и t .

Кратность циркуляции кат-ра $K_{\text{цк}}$ — параметр, употребляемый только к КП, осуществляемым с циркуляцией кат-ра между реактором и регенератором. $K_{\text{цк}}$ определяется как отношение кол-в кат-ра к сырью, подаваемых в реактор в ед. времени. По кинетическому признаку $K_{\text{цк}}$ характеризует концентрацию кат-ра в реагирующей системе: чем выше $K_{\text{цк}}$, тем на большей реакционной поверхности кат-ра осуществляется гетерогенная катал. р-ция. Следует добавить, что величина $K_{\text{цк}}$ влияет и на тепловой баланс реакторного блока.

Процессы КК чаще всего проводят с рециркуляцией газойлевых фр-й с блока рект-и продуктов кр-га.

На совр. установках КК на ЦСК рециркуляцию ТГ осуществляют с целью:

- возврата кат-рного шлама;
- регулирования теплового режима работы реакторного блока;
- улучшения кач-ва тяж. фр-й (270...420 °С), используемых в кач-ве термогазоля — сырья для произв-ва техн. углерода. Кат-рный шлам вместе с частью ТГ рекомендуется возвращать на кр-г не вместе с сырьем, а по отдельной линии в верхнюю часть реактора или зоны десорбции, т. к. полициклические углев-ды из ТГ резко снижают активность ЦСК. Имеются даже разновидности КК («двухступенчатый кр-г»), в к-рых кр-г рециркулята проводится в отдельном реакторе.

Давл. в системе реактор — регенератор поддерживается практ. постоянным для данного типа установок. Повышение давл. несколько ухудшает селективность кр-га и приводит к росту газо- и коксообразования.

Типы реакторов. На глубину конверсии сырья в знач. степ. оказывает влияние газодинамический режим контактирования сырья с кат-ром, осуществляемый в реакторах разл. типов.

В реакторах с движущимся слоем шарикового кат-ра кат-з, массо- и теплообмен осуществляют фильтрацией прямотоком в режиме, близком к идеальному вытеснению, т. е. в реакторе интегрального типа. К недостаткам реакторов этого типа следует отнести:

- кат-з проводят на поверхности крупнозернистого кат-ра, что отдаляет процесс от чисто кинетической обл. реагирования;
- при прямотоке, в отличие от противотока, завершающую стадию кр-га осуществляют на поверхности закоксованного кат-ра после потери им первоначальной активности;
- большое время контакта в реакторах этого типа (исчисляемое десятками минут) приводит к ухудшению селективности кр-га в рез-те интенсивного протекания вторичных р-ций.

В реакторах с псевдооживленным (кипящим) слоем микросферического кат-ра кат-з, тепло- и массообмен осуществляют при идеальном перемешивании реактантов с кат-ром в режиме, характерном для безградиентных реакторов (т. е. дифференциального типа). Как наиб. значимые достоинства реакторов этого типа следует отметить:

- высокую удельную производительность;
- легкость транспортирования микросферического кат-ра и регулирования технол. режима;
- осуществление процесса в обл., близкой к чисто кинетической;
- отсутствие байпасных участков и градиента t в кипящем слое и нек-рые другие.

Из недостатков реакторов с кипящим слоем можно указать след.:

- неравномерность времени пребывания сырья в зоне р-ции, в рез-те нек-рая часть сырья подвергается чрезмерному крекированию до газа и кокса, а др. часть — легк. кр-гу;
- ср. фиктивное время контакта хотя и меньше, чем в реакторах с движущимся слоем шарикового кат-ра, но недостаточно малое (3...15 мин), чтобы обеспечить *тах* высокую селективность кр-га.

Реакторы КК перечисленных выше 2 типов в последние годы постепенно вытесняются более совершенными типа-

ми — прямоточными реакторами с восходящим потоком газокат-рной смеси (лифт-реактор). По газодинамическим характеристикам этот реактор приближается к реакторам идеального вытеснения (т.е. интегрального типа), более эффективным по ср. с реакторами с псевдооживленным слоем кат-ра. При этом время контакта сырья с ЦСК благодаря высокой активности кат-ра снижается в лифт-реакторе примерно на 2 порядка (до 2...6 с). Высокая термостабильность совр. кат-ров (редкоземельных обменных форм цеолитов или бесцеолитных ультрастабильных и др.) позволяет проводить р-ции кр-га при повышенных t и исключительно малом времени контакта, т.е. осуществить высокоинтенсивный («скоростной») жесткий кр-г (подобно процессам пиролиза).

Доп. улучшения выходных показателей кр-га (т.е. глубины конверсии и кач-ва продуктов) на совр. зарубежных установках КК достигают:

- применением совр. высококач-венных кат-ров;
- переходом на лифт-реакторы без форсированного псевдооживленного слоя, но заканчивающиеся разделительными циклонами;
- переходом на многоточечный ввод сырья в лифт-реактор и др.

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

Регенерацию закоксованного кат-ра на установках с микросферическим кат-ром осуществляют в аппаратах с псевдооживленным слоем.

При выжигании кокса выделяется большое кол-во тепла (25 000...31 500 кДж/моль, т.е. 6000...7500 ккал/кг кокса). Углерод кокса сгорает до СО и СО₂, причем их соотношение зависит от ХС кат-ра и реакционной способности кокса. При знач. концентрации СО возможно возникновение его неконтролируемого догорания над слоем кат-ра, что приводит к прогару обору. Введением в состав кат-ра неболь-

ших добавок промоторов окисления устраняют обр-е СО. При этом возрастает экзотермичность горения кокса. Тепло, выделяющееся при регенерации, частично выводят газами регенерации, а большую часть расходуют на разогрев гранул кат-ра.

При регенерации в псевдооживленном слое кат-ра практ. устраняется возможность локальных перегревов, что позволяет проводить регенерацию при более высокой t , тем самым ввести в реактор более высокопотенциальное тепло и при необходимости сократить кратность рециркуляции кат-ра.

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

Влияние оперативных параметров на мат. баланс и кач-во продуктов кр-га. Варьирование оперативных параметров КК (t , τ и $K_{ик}$) весьма заметно влияет на выходные показатели процесса — мат. баланс и кач-во продуктов. Это влияние целесообразно рассматривать пр. вс. с т. зр. выхода и кач-ва целевых продуктов — бензина и сжиженных газов.

Наиб. легко регулируемым и значимым параметром КК явл. t . С повышением t , скорости всех р-ций кр-га возрастают пропорционально энергиям активации их по закону Аррениуса, т. е. температурным коэф. р-ций. Следует еще отметить, что в процессе кр-га одновр. с катал. р-циями может иметь место протекание и нежелательных термических р-ций (энергия активации к-рых выше, чем для катал. р-ций).

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

Снижение (или увеличение) τ можно компенсировать соотв. повышением (или понижением) t кр-га, как это часто применяется в нек-рых химико-технол. процессах, но в тех, в к-рых протекает одна простая хим. р-ция.

В случае сложного многостадийного процесса КК по причине того, что энергия активации отдельных первичных

и вторичных р-ций кр-га различается весьма существенно, идентичной компенсации антибатного влияния τ и t на выход и кач-во продуктов не может быть достигнуто, за исключением глубины конверсии сырья. $K_{цк}$ оказывает на конверсию сырья и выход продуктов влияние, примерно аналогичное влиянию τ : с ростом $K_{цк}$ повышается глубина конверсии примерно так же, как при увеличении τ . Исключение составляет выход кокса на сырье, к-рый возрастает пропорционально $K_{цк}$, но при этом удельное содерж-е кокса на кат-ре несколько снижается и соотв. возрастает ср. активность кат-ра.

Из вышеизложенного следует, что при варьировании оперативными параметрами процесса КК выходные показатели будут изменяться по сложным и часто экстремальным зависимостям. Это обуславливает необходимость оптимизации технол. параметров с целью достижения *max* выхода целевых продуктов высокого кач-ва.

Лекция 25. Технология каталитического крекинга

Подготовка (облагораживание) сырья КК. С целью снижения содержания металлов и коксогенных компонентов в сырье до такой степени, чтобы его послед. катал. перераб. была бы более экономична, т. е. при умеренных габаритах регенератора и без чрезмерного расхода дорогостоящего ката, осуществляется его подготовка.

Из процессов облагораживания сырья КК в наст. время широко применяется катал. ГО преим. ВГ и более тяж. сырья с ограниченным содержанием металлов.

Необходимо отметить след. достоинства комб. катал. перераб. с предварительной ГО сырья КК:

- существенно снижается содержание сернистых и азотистых соед. во всех жидких продуктах КК и содержание оксидов серы в газах регенерации, в результате отпадает необходимость в их облагораживании и снижаются выбросы вредных газов в атмосферу;
- полициклические арены и смолы сырья при ГО подвергаются частичному ГК с образованием алкилареновых углевод. с меньшим числом колец, в результате снижается коксообразование;
- существенно снижается содержание металлов в ГО сырье, что снижает расход ката;
- при КК ГО сырья увеличивается выход целевых (более высокого качества) продуктов и снижается выход газойлей и кокса.

К недостаткам комб. перераб. следует отнести увеличение кап. и эксплуат. затрат и возможность перераб. сырья с ограниченным содержанием металлов.

К некатал. процессам подготовки сырья к КК (а также ГК) не предъявл. ограничения по содержанию металлов, что позволяет знач. расширить ресурсы сырья за счет вовлечения остаточных видов сырья. Но они характеризуются повышенными кап. и эксплуат. затратами, из-за чего сдерживается их широкое применение в совр. нефтеперераб.

Из внедренных в пром. масштабе в нефтеперераб. методов некатал. подготовки остаточных видов сырья следует отметить процессы сольвентной и термоадсорбц. ДА и деметал.

Сольвентная ДА с использованием в кач-ве растворителей пропана, бутана, пентана или легк. бензина (C_5-C_6) основана на технологии, подобной пропановой ДА гудронов, применяемой в произ-ве СМ. В этих процессах наряду с ДА и обессмоливанием достигаются одновр. деметал., а также частичное обессеривание и деазотирование ТНО, что существенно облегчает послед. их катал. переработку. Как более совершенные и рентабельные можно отметить процессы «РОЗЕ» фирмы «Керр-Макти» и «Демекс» фирмы «ЮОП», проводимые при сверхкритических t и давл., что знач. снижает их энергоемкость.

В процессах *ТАДД* облагораживание ТНО достигается за счет частичных термодеструктивных превращений углевод. и ГОС сырья и послед. адсорбции образовавшихся смол, асфальтенов и карбоидов, а также металлов, сернистых и азотистых соед. на поверхности дешевых адсорбентов. В отличие от сольвентной ДА, в процессах ТАДД ТНО не образуется такого трудноутилизируемого продукта, как асфальтит.

Из внедренных в нефтеперераб. пром. процессов ТАДД ТНО следует отметить установку АРТ, а из рекомендованных к внедрению — процессы 3D фирмы Барко, АКО ВНИИ НП.

АРТ — процесс ТАДД ТНО с высокими коксуемостью и содерж-ем металлов, разработан в США и пущен в 1983 г. в экспл. мощн. ок. 2,5 млн т/год. Процесс осуществляется на установке, аналогичной установке КК с лифт-реактором

Реакторный блок установки АРТ состоит: 1) из лифт-реактора с бункером-отстойником, где при t 480...590 °С и очень коротком времени контакта асфальтены и ГОС частично крекированного сырья сорбируются на спец. широкопористом микросферическом адсорбенте (арткат) с малыми удельной поверхностью и катал. активностью; 2) регенератора, в к-ром выжигается кокс, отлагающийся на адсорбенте. В процессе АРТ удаление металлов достигает свыше 95%, а серы и азота — 50...85%, при этом р-ции кр-га протекают в *min* степ. (адсорбент не обладает крекирующей активностью). Примерный выход (в % об.) продуктов АРТ при ТАДД гудрона составляет: газы C_3-C_4 — 3...8; нефтя — 13...17;

ЛГ — 13...17; ТГ — 53...56 и кокс — 7...11 % мас. Смесь ЛГ и ТГ с незнач. содержанием металлов явл. качественным сырьем КК, где выход бензина достигает более 42 % мас.

Целевым назначением *процесса 3D* (дискриминационной деструктивной дистилляции) явл. подготовка нефт. остатков (тяж. нефтей, мазутов, гудронов, битуминозных нефтей) для послед. катал. переработки путем жесткого термоадсорбц. кр-га в реакционной системе с ультракоротким временем контакта (доли секунды) циркулирующего адсорбента (контакта) с нагретым диспергированным сырьем. В отличие от АРТ в процессе 3D вместо лифт-реактора используется реактор нового поколения, в к-ром осуществляется исключительно малое время контакта сырья с адсорбентом на коротком горизонтальном участке трубы на входе в сепаратор циклонного типа. Эксплуатационные испытания демонстрационной установки показали, что выход и кач-во продуктов 3D выше, чем у процесса АРТ.

Процесс АКО (адсорбционно-контактная очистка) разрабатывался во ВНИИНП в 1980–1990-х гг. и испытан в широком масштабе, предназначен для глубокой очистки нефт. остатков от нежелательных примесей; по аппаратурному оформлению реакционной системы (лифт-реакторного типа) аналогичен процессу АРТ. В кач-ве адсорбента используется прир. мелкозернистый каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Типичный режим процесса: массовая скорость подачи сырья — 20 ч^{-1} ; время контактирования — 0,5 с; t в реакторе — 520°C . В рез-те очистки мазута происходит удаление тяж. металлов на 95...98 %, серы — на 35...45, азота — на 50...60, а коксуемость снижается на 75...80 % мас. Процесс АКО характ-ся низкими выходами газа и бензина (5...6 и 6...8 % мас. соотв.) и высокими выходами газойлевой фр-и (порядка 80 % мас.). Выход кокса составляет 125 % от коксуемости сырья по Кондрадсону. ТГ и широкая газойлевая фр-я явл. качественным сырьем КК после предварительной ГО. Применяемый в процессе адсорбент позволяет полностью исключить выбросы оксидов серы с газами регенерации.

Технологическая схема установки КК с прямоточным лифт-реактором. Пром. установки КК имеют однотипную схему по фракционированию продуктов кр-га и различаются

в осн. конструктивным оформлением и принципом реакционного блока. В отеч. нефтеперераб. эксплуатируются установки разных поколений: типа 43-102 с циркулирующим шариковым кат-ром; типа 43-103, 1А/1М и ГК-3 — с кипящим слоем микросферического кат-ра и типа Г-43-107 с лифт-реактором. Основное развитие в перспективе получают комб. установки КК Г-43-107 и их модификации. В их состав кроме собственно установки КК входят блок ГО сырья производств. 2 млн т/год и блок газодифракционирования, стабилизации бензина и произв-ва МТБЭ.

Технол. схема секций кр-га и рект-и установки Г-43-107 представлена на рис. 7.1. Гидроочищенное сырье после подогрева в ТО и печи П смешивают с рециркулятом и в.п. и вводят в узел смешения прямооточного лифт-реактора Р-1. Контактная с регенерированным горячим ЦСК, сырье испаряется, подвергается кат-зу в лифт-реакторе и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя Р-1. Продукты реакции отделяют от кат-рной пыли в двухступенчатых циклонах и направляют в нижнюю часть РК К-1 на разделение.

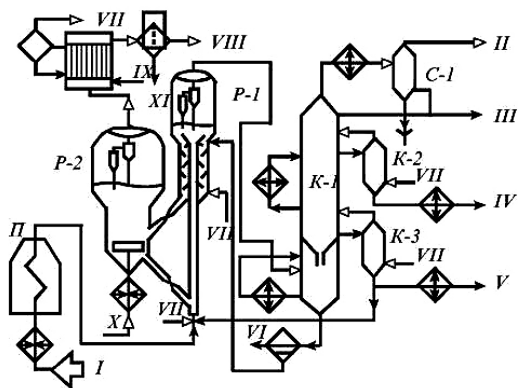


Рис. 7.1. Принципиальная технол. схема установки КК Г-43-107:
 I — ГО сырье; II — газы на АГФУ; III — нестабильный бензин на стабилизацию;
 IV — ЛГ; V — ТГ; VI — декантат; VII — ВП; VIII — дымовые газы; IX — вода; X — воз-
 дух; XI — кат-рная пыль

Закоксованный кат-р из отпарной зоны Р-1 по наклонному катализаторопроводу подают в зону кипящего слоя регенератора Р-2, где осуществляют выжиг кокса в режиме полного окисления оксида углерода в диоксид. Регенерированный кат-р по нижнему наклонному катализаторопроводу далее поступает в узел смешения лифт-реактора. Воздух на регенерацию нагнетают воздуходувкой. При необходимости его можно нагревать в топке под давл. Дымовые газы через внутренние двухступенчатые циклоны направляют на утилизацию теплоты (на электрофильтры и котел-утилизатор).

В К-1 для регулирования температурного режима предусмотрены верхнее ОО и промежуточные (в ср. и нижней частях) ЦО. Отбор ЛГ и ТГ осуществляют через отпарные колонны К-2 и К-3. Нижняя часть колонны явл. отстойником (скруббером) кат-рного шлама, к-рый возвращают в отпарную зону Р-1.

Часть ТГ подают в узел смешения лифт-реактора как рециркулят. С верха колонны выводят смесь паров бензина, воды и газов кр-га, к-рую после охлаждения и конденсации разделяют в газосепараторе С-1 на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. Водный конд-т после очистки от сернистых соед. выводят с установки. Ниже приведены мат. баланс, технол. режим установки Г-43-107.

Мат. баланс установки Г-43-107

<i>Продукт кр-га</i>	<i>Выход, % мас.</i>
Сухой газ	1,96
Пропан-пропиленовая фр-я	5,61
ББФ	9,04
С ₅ -195 °С	43,04
195...350 °С	28
350 °С	8,35
Кокс + потери	4

Технологический режим установки Г-43-107

<i>Показатель</i>	<i>Значение</i>
Производитель по ГО сырью, т/ч (содерж-е фр-й до 350 °С — 18...20% об.)	160
Расход шлама на сырье, % мас.	6...7

$t, ^\circ\text{C}$:	
подогрева сырья	340
в лифт-реакторе	540...560
в регенераторе	640...650
Давл., МПа:	
в реакторе	0,21...0,22
в регенераторе	0,23...0,24
Скорость циркуляции кат-ра, т/ч	900...1000
Содержание кокса на кат-ре, % мас.:	
закоксованном	0,5...0,6
регенерированном	0,05...0,1
Содержание в дымовых газах, % об.:	
СО	0,5
O ₂	2...4

Современные и перспективные процессы КК с двухступенчатым регенератором. В США, Японии, Китае, Индонезии, Южной Корее и странах Зап. Европы широкое распространение получили установки *КК лифт-реакторного типа* ККЛР (III поколение) с двухступенчатым регенератором для переработки остаточных видов сырья. На этих установках производством от 2 до 4 млн т/год перерабатывают преим. смеси прямогонных газойлей с мазутом или гидроочищенным мазутом, реже с гудроном после деметал. и ДА или без подготовки с коксуемостью до 8...10% и содержат суммы ванадия и никеля до 66 мг/кг. Общей характерной особенностью этих процессов явл. наличие в регенераторах холодильников (комбусторов) кат-ра для снятия избыточного тепла регенерации. Отличаются они друг от друга (рис. 7.2) пр. вс. расположением ступеней регенерации (нижним — рис. 7.2б, либо верхним — рис. 7.2а — расположением первой ступени), а также способом отвода дымовых газов регенерации (из каждой рис. 7.2б или из последней — рис. 7.2а ступеней). Отличительная особенность реакторного блока процесса НОС (фирма Келлог) — соосное расположение реактора и регенератора с внешним монтажом лифт-реактора (на рисунке не показано).

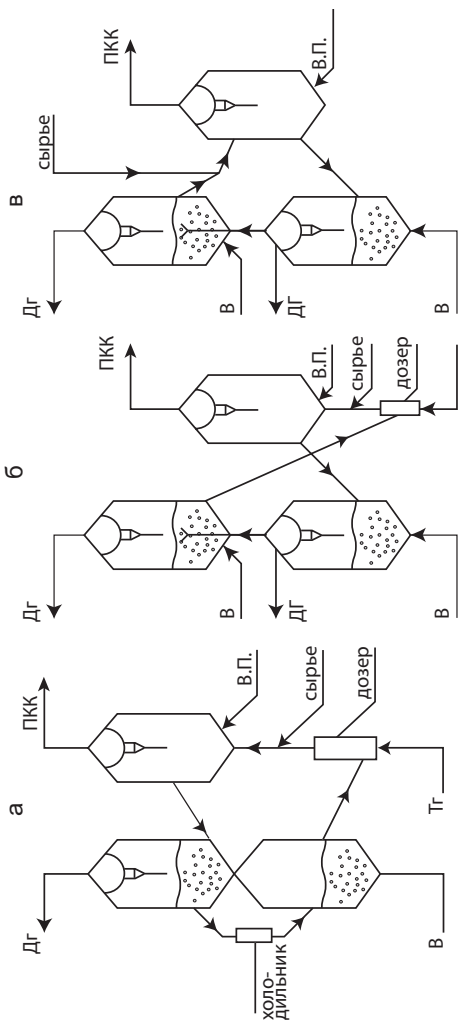


Рис. 7.2. Принципиальная схема реакторного блока установок КК с двухступенчатым регенератором: а — РСС, б — R-2-R, в — ККМС

На установках, на к-рых утилизируют остаточные виды сырья, в отличие от перерабатывающих вакуумные и глукбоковакуумные газойли, предварительный подогрев сырья в ср. снижен на 30 °С, *t* в реакторе и регенераторе повышены примерно на 10 и 25 °С соответственно, используются дожиг СО, иногда обогащение воздуха кислородом, пассивация металлов, впрыск в. п. на распыл сырья и более эффективные форсунки. С переходом на переработку остаточных видов сырья существенно повысилась концентрация металлов на равновесных кат-рах, что привело к повышению расхода катров (от 0,5 до 4 кг/м³).

В процессах RCC, R-2-R и НОС достигается выход ≈ 55...65% об. бензина (н. к. — 220 °С) и 22...28% об. ΣC₃-C₄ (табл. 7.1).

Таблица 7.1 — **Качество сырья и выходы продуктов ККЛР**

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

В 1991 г. фирма Барко (США) предложила технологию нового (4-го поколения) процесса КК с ультракоротким временем контакта, т. н. миллисекундный кр-г — *ККМС* (рис. 7.2в). Исходное нагретое и диспергированное сырье вводят перпендикулярно нисходящему из регенератора потоку катра; кр-г осуществляют на горизонтальном патрубке небольшой длины; далее продукты р-ции и кат-р подают в сепаратор.

ратор с циклонами для быстрого разделения. Кат-р после отпарки в. п. направляют в регенератор с кипящим слоем (одно- или двухступенчатый, в зависимости от коксуетости сырья). Малое время контакта (менее 0,1 с) позволяет знач. уменьшить долю нежелательных вторичных р-ций. В рез-те возрастает выход бензина и $\sum C_3 - C_4$ и снижается выход газойлевых фр-й (табл. 7.2). Кап. затраты на монтаж реактора ККМС примерно на 20...30% меньше, ввиду небольших размеров и малой высоты по ср. с лифт-реакторами. В 2003 г. по лицензии фирмы ЮОП была построена и введена в экспл. установка ККМС на Мозырском НПЗ в Беларуси.

Таблица 7.2 — Режим и материальный баланс установки ККМС Мозырского НПЗ (сырье — гидроочистки вакуумного газойля (350...500 °С) западно-сибирской нефти, коксуетость — 6,5%)

Кат-р DA-250	I	II
$t, ^\circ\text{C}$		
сырья	274	243
в реакторе	510	527
в регенераторе	695	704
$K_{\text{цк}}$	6,9	8,3
Выход, % мас.:		
C_2	2,81	3,19
C_3	5,15	6,07
C_4	8,95	10,44
C_5 + бензин	43,54	47,90
ЛКГ	25,26	19,18
ТКГ	9,40	7,63
КОКС	4,89	5,60

Лекция 26. Теоретические и технологические основы процессов алкилирования изобутана алкенами

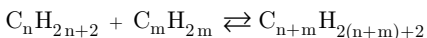
Сжиженный газ КК состоит преим. из C_3 – C_4 углевод., представляющих собой смесь алкенов и алканов как нормального, так и изоостроения. Выход их в зависимости от режима кр-га, кач-ва сырья и кат-ра составляет 12...25% мас.

Наиб. эффективное направление использования много-тоннажных ресурсов этих газов — синтез ВО компонентов бензинов. В рез-те достигаются дальнейшее углубление перераб. нефт. сырья, увеличение ресурсов бензинов и, что не менее важно, повышение кач-ва товарных авиа- и АБ за счет произв-ва алкелата и эфиров. Алкены, особенно менее дефицитный пропилен, широко используются ныне как ценное сырье для нефтехим. синтеза, в частности для произв-ва полипропилена, изопропилбензола и др. нефтехим. продуктов.

Использование алкилата как ВО изокомпонента позволяет выпускать товарные авиа- и АБ не только с высокой ДС, но и с меньшим содерж-ем в них аренов.

В последние годы на базе газов КК начато широкое внедрение в нефтеперераб. нового перспективного КП синтеза МТБЭ из изобутилена и метанола — более ценного и эффективного по ср. с алкилатом октаноповышающего компонента АБ, особенно их головных фр-й.

Ал-е изоалканов алкенами в общем виде описывается ур-нием

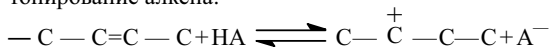


Р-ции синтеза высокомолекулярных углевод. ал-ем явл. обратными по отношению к кр-гу алканов и потому имеют сходные механизмы реагирования и относятся к одному классу кат-за — к-тному. Р-ции ал-я протекают с выделением 85...90 кДж/моль (20...22 ккал/моль) тепла в зависимости от вида алкена и образующегося изоалкана, поэтому термодинамически предпочтительны низкие t , причем уже при 100 °С и ниже ее можно считать практ. необратимой. Именно в таких условиях осуществляют пром. процессы катал. ал-я. Из алканов к ал-ю способны только изоалканы, имеющие третичный атом углерода. Алкены могут быть разл. (даже

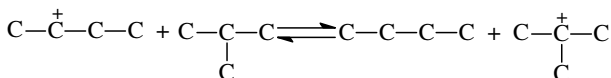
этилен), но чаще всего применяют бутилены, алкилирующие изобутан с обр-ем *изо*-C₈H₁₈, по *t* кипения наиб. пригодных в кач-ве компонента бензинов.

Ал-е протекает, как и КК, по карбений-ионному цепному механизму. Рассмотрим механизм процесса на примере р-ции изобутана с бутеном-2.

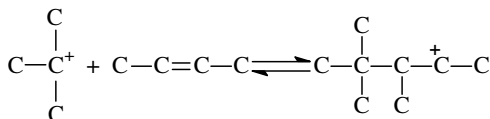
1. Первой стадией процесса (возникновения цепи) явл. протонирование алкена:



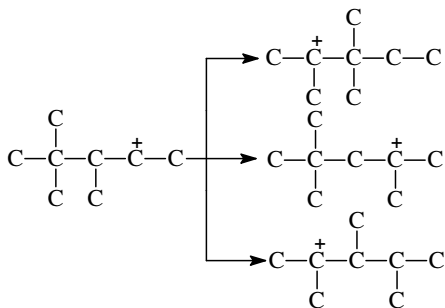
2. При высоком отношении изобутан : бутен бутильный карбений-ион реагирует в осн. с изобутаном с обр-ем третичного карбений-иона:



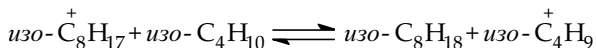
3. Образовавшийся по р-ции 2 третичный бутильный карбениевый ион вступает в р-цию с бутеном:



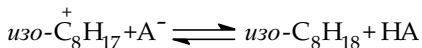
4. Далее вторичный октильный карбокатион изомеризуется в более устойчивый третичный:



5. Изомеризованные октильные карбокатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса — 2,2,4-, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентаны:



6. Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбокатиона к аниону к-ты:



Наряду с осн. р-циями, в процессе протекают и побочные р-ции, приводящие к образованию продуктов более легк. или более тяжелых, чем целевой продукт, или к потере активности и увеличению расхода кат-ров. К таковым относят р-ции деструктивного ал-я, самоал-е изобутана, ал-е с участием C₃ и C₅ алканов и алкенов, полимеризацию алкенов, сульфирование алкенов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Кат-ры. Из всех возможных к-тных кат-ров в пром. процессах ал-я применение получили только серная и фтористоводородная к-ты:

Наиб. важным для жидкофазного кат-за показателем к-т явл. растворимость в них изобутана и алкенов. Растворимость изобутана в H₂SO₄ невелика и припл. в 30 раз ниже, чем в HF. Алкены в этих к-тах растворяются достаточно хорошо и быстро. В этой связи концентрация изобутана на поверхности раздела фаз (эмульсии типа углевод в к-те) наменьше концентрации алкенов, что обуславливает большую вероятность протекания р-ций полимеризации алкенов. Это обстоятельство, а также высокие значения плотн., вязкости и поверхностного натяжения к-т, особенно H₂SO₄, обуславливает протекание р-ций ал-я в диффузионной области с лимит. стадией массопереноса реактантов к поверхности раздела фаз. Для ускорения р-ций необходимо интенсифицировать процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы с целью увеличения поверхности раздела к-тной и углеводной фаз.

По совокупности катал. св-в HF более предпочтительна, чем H_2SO_4 . Процессы фтористов-дного ал-я характ-ся след. осн. преимуществами по ср. с сернок-тным:

- знач. меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;
- более высокие выход и кач-во алкилата;
- знач. меньший расход к-ты (0,7 кг вместо 100...160 кг H_2SO_4 на 1 т алкилата);
- возможность проведения процесса при более высоких температурах (25...40 °C вместо 7...10 °C при сернок-тном) с обычным водяным охлаждением;
- возможность применения простых реакторных устр-в без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- небольшая металлоемкость реактора (в 10...15 раз меньше, чем у сернок-тного контактора, и в 25...35 раз меньше, чем у каскадного реактора);
- легк. регенерируемость кат-ра, что явл. одной из причин меньшего его расхода, и др.

Однако большая летучесть и высокая токсичность HF ограничивают ее более широкое применение в процессах ал-я. В отеч. нефтеперераб. применяются только процессы сернок-тного ал-я. На НПЗ США ок. половины от суммарной мощн. установок приходится на долю фтористов-дного ал-я.

Сырье. Ал-ю в нефтеперераб. чаще всего подвергают изобутан и знач. реже изопентан (последний явл. ценным компонентом АБ. Существенное влияние на показатели процесса оказывает состав алкенов. Этилен практ. не алкилирует изобутан, но сульфатируется и полимеризуется. Пропилен легко вступает в р-цию с изобутаном, но ОЧ меньше, чем при алкилировании бутиленами (табл. 7.3). Высшие алкены (C_5 и выше) более склонны к р-циям деструктивного ал-я с обр-ем низкомолекулярных и низкооктановых продуктов.

Как видно из табл. 7.3, оптимальным сырьем для С-ал-я изобутана явл. бутилены. В нефтеперераб. в кач-ве алкенового сырья обычно используют бутан-бутиленовую фр-ю в смеси с пропан-пропиленовой с содерж-ем пропилена менее 50% от суммы алкенов.

Алканы C_3-C_5 в р-цию ал-я не вступают и явл. инертными примесями.

Диены, содержащиеся в сырье, образуют сложные продукты взаимодействия с серной к-той и остаются в к-тной фазе, разбавляя к-ту, что увеличивает его расход. Поэтому диеновые углевод-ды не должны содержаться в сырье. К сырью ал-я предъявл. также повышенные требования по содержанию влаги и сернистых соедин-ий. Если сырье КК не подвергалось предварительной ГО, то бутан-бутиленовую фракцию кр-га обычно очищают щелочью или в процессах типа «Мерокс» от сернистых соедин-ий.

Таблица 7.3 — Зависимость показателей процесса сернокислотного алкилирования изобутана от состава алкенов

Показатель	Сырье		
	Пропилен	Бутилен	Амилен
Объемный выход алкилата, % на алкен	175..187	170..172	155..160
Объемный расход изобутана, % на алкен	127..135	111..117	96..114
Удельный расход к-ты на алкилат, кг/м ³	216..240	48..72	120
ОЧ алкилата:			
моторный метод	88.90	92..94	91
исследовательский метод	89..91	94..96	92..93

Основы управления процессом сернокислотного алкилирования

Важными оперативными параметрами, влияющими на мат. баланс и кач-во продуктов алкилирования, явл. давл., t , объемная скорость сырья, концентрация к-ты, соотношения изобутан : алкен, к-та : сырье и интенсивность перемешивания сырья с катализатором.

Давл. При сернокислотном жидкофазном алкилировании изменение давл. не оказывает существенного влияния на процесс. Давл. должно ненамного превышать упругость паров углеводородов сырья при t катализатора. Обычно в реакторах с внутренней системой охлаждения при алкилировании изобутана бутиленами поддерживают

давл. 0,35...0,42 МПа. Если сырье содержит пропан-пропиленовую фр-ю, то давл. в реакторе несколько повышают.

Температура. При повышении t снижается вязкость к-ты и углев-дов и создаются более благоприятные условия для их перемешивания и диспергирования. Это обуславливает большую скорость сорбции углев-дов к-той и, следовательно, большую скорость всех протекающих р-ций. При этом снижаются затраты энергии на перемешивание сырья и кат-ра, что улучшает экон. показатели процесса.

Однако повышение t выше 15°C интенсифицирует побочные р-ции в большей степени, чем целевую. При этом увеличивается содерж-е малоразветвленных алканов, снижается избирательность р-ций, возрастает расход к-ты и ухудшается кач-во алкилата (рис. 7.3).

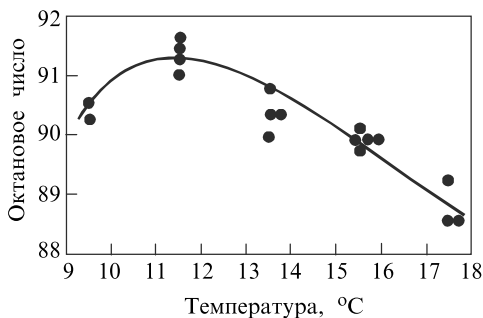


Рис. 7.3. Влияние t на ОЧ алкилата

Снижение t в определенных пределах оказывает благоприятное влияние на селективность р-ций, выход и кач-во алкилата. Лимит. фактором при снижении t р-ции явл. чрезмерное повышение вязкости к-ты, что затрудняет создание эмульсий с высокой поверхностью раздела фаз.

На практике оптимальный интервал $t = 5...13^{\circ}\text{C}$.

Соотношение изобутан : алкен явл. одним из важнейших параметров ал-я. Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные р-ции ал-я. Ниже показано

влияние отношения изобутана к бутиленам на выходные показатели сернок-тного ал-я.

Соотношение изобутан : алкен	7:1	5:1	3:1
Выход алкилата (н. к. -177°C), % об	163	160	156
ОЧ алкилата (ОЧММ)	93,5	92,5	91,5

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

Концентрация к-ты. Для ал-я бутан-бутиленовых углеводов обычно используют серную к-ту, содерж. от 88 до 98% моногидрата. Снижение ее концентрации в процессе работы происходит за счет накопления высокомолекулярных полимерных соед. и воды, попадающей в систему вместе с сырьем. Если концентрация к-ты становится ниже 88%, усиливаются побочные р-ции, приводящие к ухудшению кач-ва алкилата.

Кривая зависимости ОЧММ дебутанизированного алкилбензина, полученного из фр-и C_4 , от концентрации H_2SO_4 имеет четко выраженный *тах* при концентрации 95...96%. Разбавление H_2SO_4 водой снижает активность кат-ра. В этой связи рекомендуется тщательно осушать сырье и циркулирующие в системе углевод-ды.

Соотношение серная к-та : сырье характеризует концентрации кат-ра и сырья в реакционной смеси. Скорость процесса ал-я в соответствии с законом действующих поверхностей должна описываться как функция от произведения концентраций к-ты и углеводов на границе раздела фаз (т. е. поверхностных концентраций). Соотношение кат-р : сырье должно быть в оптимальных пределах, при к-рых достигается *тах* выход алкилата высокого кач-ва. Оптимальное значение этого отношения (объемного) составляет ок. 1,5.

Объемная скорость подачи сырья выражается отношением объема сырья, подаваемого в ед. времени, к объему кат-ра в реакторе. Влияние этого параметра на рез-ты ал-я во многом зависит от конструкции реактора и, поскольку процесс диффузионный, от эффективности его перемешивающего

устр-ва. Экспериментально установлено: при оптимальных значениях остальных оперативных параметров продолжительность пребывания сырья в реакторе — 200...1200 с, что соответствует объемной скорости подачи алкенов 0,3..0,5 ч⁻¹.

Пром. установки сернок-ного ал-я. На отеч. установках применяются реакторы двух типов, отличающиеся способом отвода выделяющегося тепла — охлаждением хладагентом (аммиаком или пропаном) через теплообменную поверхность и охлаждением за счет испарения избыточного изобутана. В первом случае в алкилаторе-контакторе вертикального или горизонтального типа, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в к-рых хладагент испаряется, и его пары направляются в холодильную установку, где снова превращаются в жид-сть.

На совр. установках ал-я большой мощн. применяют более эффективные реакторы второго типа — горизонтальные каскадные, в к-рых охлаждение реакционной смеси осуществляется за счет частичного испарения изобутана, что облегчает регулирование t . Реактор представляет собой полый горизонтальный цилиндр, разделенный перегородками обычно на 5 секций (каскадов) с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт к-ты с сырьем. Бутилен подводят отдельно в каждую секцию, вследствие чего концентрация алкена в секциях очень мала, это позволяет подавить побочные р-ции. Серная к-та и изобутан поступают в первую секцию, и эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Предпоследняя секция служит сепаратором, в к-ром к-ту отделяют от углев-дов. Через последнюю перегородку перетекает продукт ал-я, поступающий на фракционирование. Тепло р-ции снимают частичным испарением циркулирующего изобутана и полным испарением пропана, содержащегося в сырье. Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации возвращают в реакционную зону.

Применение каскадных реакторов, работающих по принципу «автоохлаждения», упрощает и удешевляет процесс, т.к. позволяет отказаться от хладагента. Ниже приводим сопоставительные выходные показатели ал-я с двумя типами реакторов.

	<i>Вертикальный контактор</i>	<i>Каскадный реактор</i>
Выход легк. алкилата, % мас. от суммарного алкилата (СА)	90..93	93..96
Удельный расход H_2SO_4 , кг/м, СА	200..250	60..100
ОЧММ легк. алкилата	90..91	92..95

Принципиальная технол. схема установки сернок-тного ал-я представлена на рис. 7.4

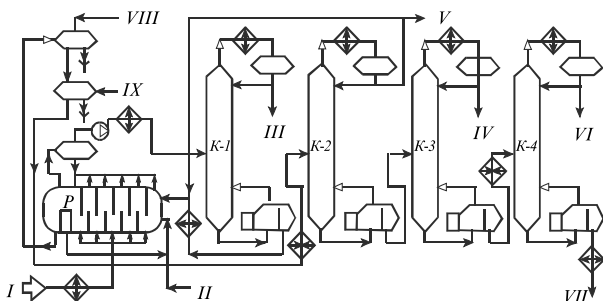


Рис. 7.4. Принципиальная технол. схема установки сернок-тного ал-я:
I — сырье; II — свежая к-та; III — пропан; IV — бутан; V — изобутан; VI — легк.
алкилат; VII — тяж. алкилат; VIII — р-р щелочи; IX — вода

Исходную угле-дную смесь после очистки от сернистых соед. и обезвоживания охлаждают испаряющимся изобутаном в холодильнике и подают пятью параллельными потоками в смесительные секции реактора-алкилятора P; в первую секцию вводят циркулирующую и свежую серную к-ту и жидкий изобутан. Из отстойной секции алкилятора выводят продукты ал-я, к-рые после нейтрализации щелочью и промывки водой направляют в К-2 для отделения циркулирующего изобутана. При нек-ром избытке в исходном сырье предусмотрен его вывод с установки.

Испарившиеся в реакторе изобутан и пропан через сепаратор-ресивер компрессором через холодильник подают в колонну-депропанизатор К-1. Нижний продукт этой колонны —

изобутан — через кипятыльник и ТО присоединяют к циркулирующему потоку изобутана из К-2. Нижний продукт колонны К-2 поступает в колонну-дебутанизатор К-3, а остаток К-3 — в К-4 для перегонки суммарного алкилата. С верха этой колонны отбирают целевой продукт — легк. алкилат, а с низа — тяж. алкилат, используемый обычно как компонент ДТ.

Технологический режим

Секция ал-я

$t, ^\circ\text{C}$	5...15
Давл., МПа	0,6...1,0
Мольное соотношение изобутан : бутилены	(6...12) : 1
Объемное соотношение к-та : сырье	(1,1...1,5) : 1
Объемная скорость подачи алкенов, ч^{-1}	0,3...0,5
Концентрация H_2SO_4 , по моногидрату	88...99

Секция ректификации

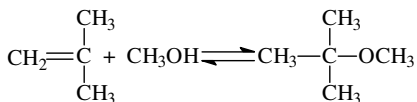
	<i>К-1</i>	<i>К-2</i>	<i>К-3</i>	<i>К-4</i>
Давл., МПа	1,6...1,7	0,7	0,4	0,12...0,13
$t, ^\circ\text{C}$:				
верха	40...45	45...50	45...50	100...110
низа	85...100	95...100	130...140	200...220
Число тарелок	40	80	40	20

Мат. баланс. ал-я смеси бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фр-й:

	<i>Взято, % мас.</i>	<i>Получено, % мас.</i>
Пропан	6,8	6,3
Пропилен	19,7	0,0
Изобутан	49,5	2,1
Бутилены	19,8	0,0
<i>n</i> -Бутан	4,2	4,5
Легкий алкилат (н. к. – 195 °С)	—	83,1
Тяжелый алкилат (> 195 °С)	—	3,0
Потери	—	1,0
Всего	100	100

Лекция 27. Теоретические и технологические основы каталитической этерификации метанола изобутиленом

Назначение процесса — произ-во ВО кислородсодерж. компонента АБ МТБЭ:



Целевой продукт процесса — МТБЭ — имеет след. св-ва:

Плотн., ρ_4^{20}	0,7405
t , °С:	
кипения	55,2
замерзания	-108,6
Теплота испарения, кДж/к	342,3
ОЧ:	
исследовательский метод	115...135
моторный метод	98...101

МТБЭ по ср. с алкилатом обладает более высоким ОЧ и низкой t кипения, что в совокупности позволяет повысить ОЧ преим. головных фр-й базового бензина, тем самым и равномерность распределения ДС по его фр-ям.

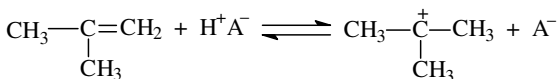
В товарные АБ МТБЭ добавляют в кол-ве 5...15%. Эфирсодерж. бензины характ-ся дополнительно таким достоинством, как большая полнота сгорания и меньшая токсичность выхлопных газов.

Для пром. произв-ва этого эффективного октаноповышающего компонента бензинов имеются достаточно широкие ресурсы метанола, получаемого из ненефт. сырья (угля или древесины), а также изобутена на тех НПЗ, где имеются установки КК или пиролиза (после удаления из пирогаза диенов).

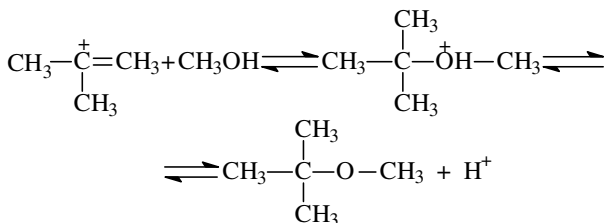
Теоретические основы. Р-ция синтеза МТБЭ из изобутилена и метанола протекает по цепному карбений-ионному

механизму с выделением 66 кДж/моль тепла, а ее равновесие смещается вправо при повышении давл. и снижении t .

1. Первой стадией этерификации метанола изобутоном явл. протонирование последнего гидрид-ионом к-тного кат-ра:



2. Образовавшийся третичный бутеновый карбениевый ион вступает в р-цию с метанолом (при его избытке):



Помимо осн. целевой р-ции, при синтезе МТБЭ протекают след. побочные р-ции:

- димеризация изобутена с обр-ем изооктилена;
- гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с обр-ем изобутилового спирта;
- дегидроконденсация метанола с обр-ем диметилового эфира:



- если в углев-дном сырье содержится изоамилен, то при его О-ал-и с метанолом образуется третичный амиловый эфир;
- если в метаноле содержится этанол, то образуется ЭТБЭ и т. д.

Основы управления процессом. Важными оперативными параметрами, влияющими на выход и кач-во МТБЭ, явл. t , давл., объемная скорость подачи сырья и соотношение мета-

нол : изобутен. Закономерность влияния этих параметров на синтез МТБЭ примерно идентична влиянию их на процесс ал-я изобутана бутенами. Ниже приводим оптимальные пределы режимных параметров синтеза МТБЭ:

t в зоне р-ции, °С	60...70
Давл., МПа	0,7...0,75
Объемная скорость подачи ББФ КК, ч ⁻¹	1,5
Мольное соотношение метанол : изобутан	4 : 1

Технол. схема отеч. установки произв-ва МТБЭ представлена на рис. 7.5.

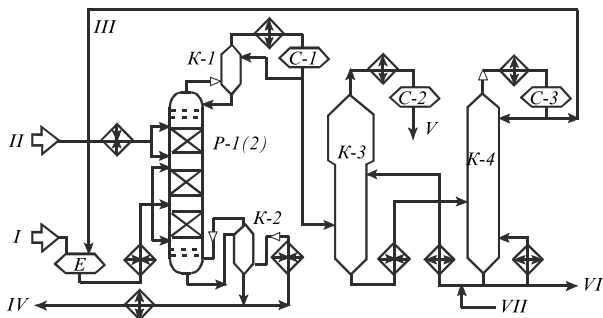


Рис. 7.5. Принципиальная технол. схема установки получения МТБЭ:
 I — сырье (ББФ); II — свежий метанол; III — циркулирующий метанол;
 IV — МТБЭ; V — отработанная ББФ; VI — сброс воды; VII — р-р щелочи

Процесс синтеза МТБЭ осуществляется в *ректификационно-реакционном аппарате*, состоящем из ср. реакторной зоны, разделенной на 3 слоя кат-ра, и верхней и нижней ректификационных зон с двумя тарелками в каждой. На установке имеются 2 таких аппарата: на одном из них после потери активности кат-ра (через 4000 ч работы) осуществляется предварительная очистка исходной сырьевой смеси от серо- и азотсодерж. примесей, а также для поглощения катионов железа, присутствующих в рециркулирующем метаноле вследствие коррозии оборуд. Т. о., поочередно первый

аппарат работает в режиме форконтактной очистки сырья на отработанном кат-ре, а др. — в режиме синтеза МТБЭ на свежем кат-ре. Кат-р после выгрузки из форконтактного аппарата (на схеме не показан) не подвергают регенерации (направляют на захоронение).

Исходная ББФ, подвергнутая демеркаптанизации, и циркулирующий метанол через емкость Е после нагрева в ТО до 60 °С поступают в зону синтеза под каждый слой кат-ра Р-1 (2). В верхнюю часть реакционной зоны во избежание перегрева кат-ра подается также подогретый в ТО до 50..60 °С свежий метанол.

Жидкие продукты р-ции, состоящие из МТБЭ с примесью метанола и углев-дов, выводят из куба Р-1 (2) и направляют на сухую отпарку примесей в отпарную колонну К-2, снабженную паровым кипятильником. Целевой продукт — МТБЭ — выводят с куба К-2 и после ТО и холодильников откачивают в товарный парк.

Паровая фаза Р-1 (2), состоящая из отработанной ББФ, метанола и следов МТБЭ, поступает на конденсацию МТБЭ в колонну К-1, являющуюся по существу конд-тором смешения. Конденсированный МТБЭ возвращают на верхнюю тарелку Р-1 (2) в кач-ве холодного орошения.

С верха К-1 отводят несконденсировавшиеся пары отработанной ББФ и метанола, к-рые после охлаждения и конденсации в холодильниках поступают в емкость-сепаратор С-1.

Разделение конд-га на отработанную ББФ и метанол осуществляют экстракцией последнего водой в экстракторе К-3 (при t 40 °С и давл. 0,9 МПа). Отработанную ББФ, выводимую с верха К-3, после охлаждения в холодильниках давл. системе направляют в товарный парк и далее для послед. переработки (напр., на ал-е).

Отгонку циркуляционного метанола от воды производят в РК К-4 при давл. 0,02...0,06 МПа и t в кубе 120 °С и верха колонны \approx 70 °С. Метанол, выводимый с верха К-4, охлаждают и конденсируют в воздушных и водяных конд-торах-холодильниках и собирают в рефлюксной емкости С-3. Часть метанола подают в кач-ве холодного орошения К-4, а остальную часть — в емкость Е.

Воду, выводимую из куба К-4, после охлаждения в ТО и холодильнике направляют в экстрактор К-3 для отмывки метанола от отработанной ББФ.

Мат. баланс установки синтеза МТБЭ следующий, % мас:

<i>Взято:</i>		<i>Получено:</i>	
ББФ,	95,0	МТБЭ	14,0
в т. ч. изобутилен	10,0	Отработанная ББФ,	85,0
		в т. ч. изобутилен	0,05
Свежий метанол	5,0	Потери	1,0
<i>Итого</i>	<i>100</i>	<i>Итого</i>	<i>100</i>

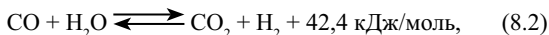
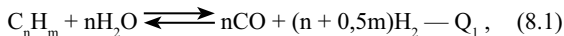
**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

Из гомол. процессов ниже будет рассмотрена лишь технология паровой конверсии углевод. с получением в-да.

Лекция 28. Теоретические основы и технология процессов паровой каталитической конверсии углеводородов для производства водорода

При углубленной или глубокой переработке сернистых и особенно высокосернистых нефтей того кол-ва в-да, к-рое производят на установках КР, обычно не хватает для обеспечения потребности в нем гидрогенизационных процессов НПЗ. Естественно, требуемый баланс по в-ду может быть обеспечен лишь при включении в состав таких НПЗ спец. процессов по произ-ву доп. в-да. Среди альтернативных методов (физ., электрохим. и хим.) ПКК углевод. явл. в наст. время в мир. нефтеперераб. и нефтехимии наиб. распространенным пром. процессом получения в-да. В кач-ве сырья в процессах ПКК преим. используются прир. и заводские газы, а также прямогонные бензины.

Конверсия углеводного сырья C_nH_m в.п. протекает по след. ур-ниям:



где n и m — число атомов соотв. углерода и в-да в молекуле углевод.

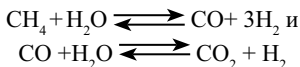
Естественно, что выход в-да будет тем больше, чем выше содерж-е его в молекуле углеводного сырья. С этой т. зр. наиб. благоприятное сырье — метан, в молекуле к-рого со-

держится 25 % мас. в-да. Источником метана явл. прир. газы с концентрацией 94...99 % об. CH_4 . Для ПВ выгодно также использовать дешевые сухие газы нефтеперераб.

Теоретические основы процесса ПКК углевод. Р-ция (8.1) явл. сильно эндотермической (при конверсии метана $Q_1 = 206,7$ кДж/моль) и, следовательно, термодинамически высокотемпературной. Вторая стадия процесса ПКК углевод (8.2) протекает с выделением тепла и термодинамически для нее более благоприятны низкие t . Поэтому на практике процессы ПКК проводят в две ступени при оптимальной для каждой из стадий t .

Давл. оказывает отрицательное влияние на равновесие осн. р-ции конверсии метана, и поэтому требуется более высокая t для достижения одинаковой степ. превращения углеводного сырья. Тем не менее предпочитают проводить процесс под повышенным давл., поскольку полученный в-д используется затем в гидрогенизационных процессах, проводимых под давл. При этом снижаются затраты на компримирование газа и, кроме того, повышается произв-сть установки.

Помимо t и давл., на равновесие р-ций (8.1) и (8.2) существенное влияние оказывает мольное отношение в. п. (т. е. окислитель) : углерод сырья ($\delta\text{H}_2\text{O}$). При увеличении отношения $\delta\text{H}_2\text{O}$ сверх стехиометрического равновесная концентрация метана в газах конверсии будет снижаться. Установлено, что в продуктах паровой конверсии углеводного сырья при t выше 600°C отсутствуют гомологи метана. Это обуславливается тем, что метан явл. наиб. термостойким углеводом по ср. с его гомологами. Поэтому равновесный состав продуктов паровой конверсии углевод при t свыше 600°C обычно рассчитывают по константе равновесия р-ций



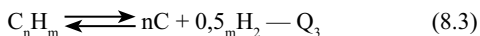
и по ур-ниям соответственно

$$\lg K_p^0 = 12,3 - 10800/T \text{ и}$$

$$\lg K_p^0 = -1,69 + 1867/T,$$

справедливыми в интервале $800\text{--}1200$ К.

В процессе паровой конверсии углевод, помимо осн. р-ций (8.1) и (8.2), при определенных условиях возможно выделение элементарного углерода вследствие термического распада углевод по р-ции:



Вероятность выделения этого углерода возрастает при увеличении числа углеродных атомов (n) углевод, повышении давл. и уменьшении отношения δH_2O . При этом наиб. опасна t 500...750 °С. При t свыше 750 °С углевод менее вероятно в результате усиления р-ций газификации образовавшегося углерода в. п. и диоксидом углерода. В этой связи пром. процессы ПКК углевод проводят при 2- и более кратном избытке в. п. против стехиометрически необходимого соотношения.

Паровая конверсия метана с приемлемой скоростью и глубиной превращения протекает без катализатора при 1250...1350 °С. Катализаторы конверсии углевод предназначены не только для ускорения осн. р-ции, но и для подавл. побочных р-ций пиролиза путем снижения t конверсии до 800...900 °С. Наиб. активными и эффективными катализаторами конверсии метана признаны никелевые, нанесенные на термостойкие и механически прочные носители с развитой поверхностью типа оксида Al. С целью интенсификации р-ций газификации углерода в никелевые катализаторы в небольших количествах обычно вводят щелочные добавки (оксиды Ca и Mg).

Паровую конверсию оксида углерода (8.2) проводят в 2 ступени: сначала при t 480...530 °С на ср.-температурном железо-хромовом катализаторе, затем при 400...450 °С на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе.

На основании многочисленных исследований механизма и кинетики (с использованием кинетических, адсорбционных, изотопных и др. методов) установлено, что в процессе ПКК углевод протекают 2 типа гомол. р-ций через хемосорбцию реагентов на поверхности катализатора:

1. Окислительно-восстановительные р-ции, включающие стадии окисления катализатора окислителями (H_2O , CO_2) и восстановления поверхностного оксида восстановителями (CH_4 , H_2 , CO):

- 1.1. $Z + H_2O \rightleftharpoons Z_0 + H_2$;
- 1.2. $Z_0 + CH_4 \rightleftharpoons Z + CO + 2H_2$;
- 1.3. $Z_0 + CO \rightleftharpoons Z + CO_2$.

2. Р-ции углеобр-я (карбидирования) — газификации, включающие стадии обр-я поверхностного углерода (карбида металла), метаном и оксидом углерода и газификации поверхностного углерода окислителями (H_2O , CO_2):

- 2.1. $Z + CH_4 \rightleftharpoons Z_c + 2H_2$;
- 2.2. $Z_c + H_2O \rightleftharpoons Z + CO + H_2$;
- 2.3. $Z_c + CO_2 \rightleftharpoons Z + 2CO$

где Z — активный центр кат-ра; Z_0 и Z_c — центры кат-ра, занятые хемосорбированным кислородом и углеродом соответственно.

Технол. схема установки паровой катал. конверсии при давл. 2,0...2,5 МПа показана на рис. 8.1.

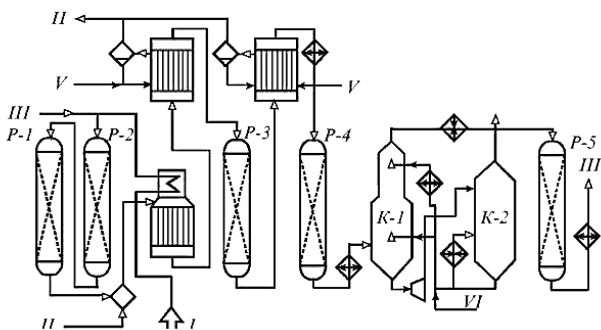


Рис. 8.1. Принципиальная технол. схема установки для ПВ :
 I — сырье; II — ВП; III — в-д; IV — двуокись углерода; V — вода; VI — водный р-р карбоната калия

Традиционный процесс ПВ этим методом включает след. осн. стадии:

- очистку сырья от серов-да и сероорганических соед-й;
- катал. конверсию сырья;
- двухступенчатую конверсию оксида углерода;

- очистку технол. газа от диоксида углерода абсорбцией водным р-ром карбоната калия;
- метанирование остатков оксида углерода.

Сырье (прир. или нефтезаводской газ) сжимают компрессором до 2,6 МПа, подогревают в подогревателе, в конвекционной секции печи-реакторе до 300..400 °С и подают в реакторы Р-1 и Р-2 для очистки от сернистых соед. В Р-1, заполненном алюмокобальтмолибденовым кат-ром, где осуществляют гидрог-з сернистых соед., а в Р-2 — адсорбцию образующегося серов-да на гранулированном поглотителе, состоящем в осн. из оксида цинка (481-Zn, ГИАП-10 и др.) до остаточного содерж-я серы в сырье < 1 ppm. в случае использования в кач-ве сырья бензина последний подают насосом и на входе в Р-1 смешивают с в-дсодерж. газом.

К очищенному газу в смесителе добавляют перегретый до 400...500 °С в. п., и полученную парогазовую смесь подают в печь паровой конверсии. Конверсию углев-дов проводят при 800...900 °С и давл. 2,2...2,4 МПа в вертикальных трубчатых реакторах, заполненных никелевым кат-ром, размещенных в радиантной секции печи в несколько рядов и обогреваемых с 2 сторон теплом сжигания отопительного газа. Отопительный газ подогревают до 70...100 °С, чтобы предотвратить конденсацию воды и углев-дов в горелках. Дымовые газы с t 950...1100 °С переходят из радиантной секции в конвекционную, где установлены подогреватель сырья и котел-утилизатор для произв-ва и перегрева в. п.

Конвертированный газ направляют в котел-утилизатор, где охлаждают до 400...450 °С и подают на I ступень ср.-температурной конверсии оксида углерода над железохромовым кат-ром (Р-3). После охлаждения до 230...260 °С в котле-утилизаторе и подогревателе воды парогазовую смесь далее направляют на II ступень низкотемпературной конверсии монооксида углерода в реактор Р-4 над цинкхроммедным кат-ром.

Смесь в-да, диоксида углерода и в. п. охлаждают затем в ТО до 104 °С и направляют на очистку от CO_2 в абсорбер К-1 горячим р-ром K_2CO_3 .

Диоксид углерода удаляют регенерированным р-ром карбоната калия в две ступени. На I ступень для абсорбции

осн. части CO_2 подают более горячий р-р K_2CO_3 в середину абсорбера. Доочистку от CO_2 проводят в верхней части абсорбера, куда подводят охлажденный в ТО до $60\dots 80^\circ\text{C}$ р-р K_2CO_3 .

Насыщенный диоксидом углерода р-р K_2CO_3 подают в турбину, где давл. его снижают с 2,0 до $0,2\dots 0,4$ МПа, а затем — в регенератор К-2. В рез-те снижения давл. и доп. подвода тепла в куб К-2 из р-ра десорбируется диоксид углерода. Регенерированный р-р K_2CO_3 возвращают в цикл.

ВСГ из абсорбера К-1, подогретый в ТО до 300°C , направляют в реактор метанирования Р-5, заполненный никелевым кат-ром, промотированный оксидами Mg и Сг. После метанирования в-д охлаждают в ТО и холодильниках до $30\dots 40^\circ\text{C}$ и компрессорами подают потребителю.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ
ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

Лекция 29. Классификация гидрокаталитических процессов нефтепереработки. Основы процесса каталитического риформинга

К гидрокатаал. в нефтеперераб. относят процессы, осуществляемые в среде в-да в присутствии кат-ров.

ГКП в совр. мир. нефтеперераб. получили среди вторичных процессов наиб. распространение (табл. 9.1), а такие как КР и ГО явл. процессами, обязательно входящими в состав любого НПЗ, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей.

Таблица 9.1 — Доля гидрокаталитических процессов на НПЗ различных стран мира в % от прямой перегонки нефти (по состоянию к 1999 г.)

Гидрокатаал. процессы	США	Западная Европа	Россия
КР	23,6	15,5	9,3
ГО	43,6	30,0	28,0
ГК	8,1	3,2	0,6
ГИЗ	5,6	0,8	0,2

Общие признаки перечисленных ГКП:

- хим. превращения в них осуществляются под давл. в-да, образующегося в одних процессах, напр. КР, и расходующего в других;
- хим. превращения нефт. сырья осуществляются на ката-рах би- или полифункционального действия;

— в составе всех кат-ров содержатся компоненты, ответственные за протекание гомол. р-ций гид-я-дегид-я (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В кач-ве 2-го компонента, осуществляющего гетерол. р-ции, такие как из-я, циклизация, кр-г и др., в зависимости от типа процессов применяются преим. оксид алюминия, промотированный к-той, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды Mo, W и др., обладающие р-проводимостью (т. е. дырочной проводимостью).

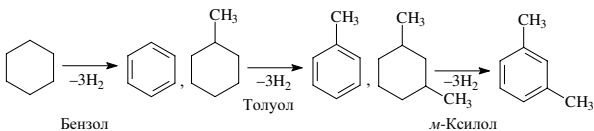
Теоретические основы процессов КР. Процесс КР предназначен для повышения ДС бензинов и получения индивид. аренов, гл. обр. бензола, толуола, ксилолов — сырья нефтехим. Важное значение имеет получение дешевого в-дсодерж. газа для использования в др. ГКП. Значение процессов КР в нефтеперераб. существенно возросло в 1990-е гг. в связи с необходимостью произв-ва неэтилированного ВО АБ.

Бензиновые фр-и бол-ва нефтей содержат 60..70% алканов, 10% аренов и 20..30% 5- и 6-членных цикланов. Среди алканов преобладают углев-ды нормального строения и их моно-метилзамещенные изомеры. Цикланы представлены преим. алкилгомологами циклогексана и циклопентана, а арены — алкилбензолами. Такой состав обуславливает низкое ОЧ прямогонного бензина, обычно не превышающее 50 пунктов.

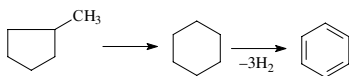
Помимо прямогонных бензинов как сырье КР используют бензины вторичных процессов — ЗК и ТК после их глубокого гидрооблагораживания и ГК. Выход прямогонных бензинов — ок. 15..20% от нефти. Кроме того, часть бензинов используется и для др. целей (сырье пиролиза, ПВ, получение растворителей и т. д.). Поэтому общий объем сырья, перерабатываемого на установках КР, не превышает обычно потенциального содерж-я бензиновых фр-й в нефтях.

Химизм и термодинамика процесса. Целевыми в процессах КР явл. р-ции обр-я аренов за счет:

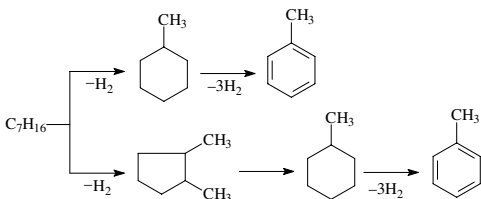
1) дегид-я шестичленных цикланов



2) дегидроизомеризация циклопентанов



3) дегидроциклизации (C_5 - или C_6 -дегидроциклизации) алканов









В процессе параллельно протекают и нежелательные р-ции ГК с обр-ем как низко-, так и высокомолекулярных угле-дов, а также продуктов уплотнения — кокса, откла-дывающегося на поверхности кат-ров.

Наиб. важные р-ции риф-га, ведущие к обр-ю аренов из цикланов и алканов, идут с поглощением тепла, р-ции ИЗ имеют тепловой эффект, близкий к 0, а р-ции ГК экзотер-мичны. Как видно из табл. 9.2, в условиях КР наиб. легко и быстро протекают р-ции дегид-я гомологов циклогексана. Относительно этой р-ции скорость ар-и из 5-членных цик-ланов примерно на порядок ниже. Наиб. медленной из р-ций ар-и явл. дегидроциклизация алканов, скорость к-рой (на 2 порядка ниже) лимитируется наиб. медленной стадией циклизации.

Превращения цикланов и алканов в арены — обратимые р-ции, протекающие с увеличением объема и поглощением тепла. Следовательно, по правилу Ле-Шателье, равновесная глубина ар-и увеличивается с ростом t и понижением парци-ального давл. в-да. Однако пром. процессы КР вынужденно осуществляют либо при повышенных давл. с целью подавле-ния р-ций коксообр-я (при этом снижение равновесной глу-бины ар-и компенсируют повышением температуры), либо с непрерывной регенерацией кат-ра при пониженных давл.

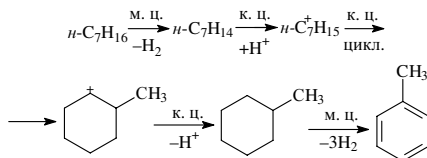
Таблица 9.2 — Относительные скорости и тепловые эффекты реакций каталитического риформинга

Тип р-ции	Относительная скорость		Δ , кДж/моль
	C_6	C_7	
<p>Дегид-е циклогексана</p> 	100	120	-221
<p>ИЗ алканов</p> 	10	13	+4,6
<p>ИЗ циклопентанов</p> 	10	13	+15,6
<p>ГК цикланов</p> 	5	3	+43,9
<p>ГК алканов</p> 	3	4	+56,4 (на 1 моль H2)
<p>Дегидроциклизация алканов</p> 	1	4	-260

Кат-ры и механизм их катал. действия. Процесс КР осуществляют на бифункциональных кат-рах, сочетающих к-тную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомол. р-ции гид-я и дегид-я протекают на метал. центрах платины или платины, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др., тонко диспергированных на носителе.

К-тную функцию в пром. кат-рах КР выполняет носитель, в кач-ве к-рого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования к-тной функции носителя в состав кат-ра вводят галоген: F или Cl. В наст. вр. применяют только хлорсодерж. кат-ры. Содержание хлора составляет от 0,4...0,5 до 2,0% мас.

Схему р-ций дегидроциклизации н-гептана можно представить в след. виде:



Платина на кат-ре КР ускоряет р-ции гид-я-дегид-я и замедляет обр-е кокса на его поверхности. Обусловливается это тем, что адсорбированный на платине в-д сначала диссоциируется, затем активный (атомарный) в-д диффундирует на поверхности кат-ра к к-тным центрам, ответственным за обр-е коксовых отложений. Коксогены гидрируются и десорбируются с поверхности. В этой связи скорость обр-я кокса при прочих равных условиях симбатно зависит от давл. в-да. Поэтому *min* концентрация платины в кат-рах КР определяется необходимостью пр. вс. поддерживать их поверхность в «чистом» виде, а не только с целью обр-я достаточного числа активных метал. центров на поверхности носителя.

В монометал. алюмоплатиновых кат-рах содерж-е платины составляет 0,3...0,8% мас. Очень важно, чтобы платина была достаточно хорошо диспергирована на поверхности носителя. С увеличением дисперсности платины повышается активность кат-ра.

Прогресс КР в последние годы был связан с разработкой и применением сначала биметал. и затем полиметал. кат-ров, обладающих повышенной активностью, селективностью и стабильностью.

Используемые для промотирования металлы можно разделить на 2 группы. К первой из них принадлежат металлы 8-го ряда: Re и Ir, известные как кат-ры гидро-дегидрогенизации и гидрогенолиза. К др. группе модификаторов относят металлы, практ. неактивные в р-циях риф-га, такие как Ge, Sn и Pb (IV группа), Ga, In и редкоземельные элементы (III группа) и Cd (из II группы).

К *биметал. кат-рам* относят платино-иридиевые и платино-иридиевые, содерж. 0,3...0,4% мас. Pt и примерно столько же Re и Ir. Re или Ir образуют с Pt биметал. сплав, точнее кластер, типа Pt-Re-Re-Pt-, к-рый препятствует рекристаллизации — укрупнению кристаллов Pt при длительной экспл. процесса. Биметал. кластерные кат-ры (получаемые обычно нанесением металлов, обладающих катал. активностью, особенно благородных, на носитель с высокоразвитой поверхностью) характеризуются, кроме высокой термостойкости, повышенной активностью по отношению к диссоциации молекулярного в-да и миграции атомарного в-да (спилловеру). В рез-те отложение кокса происходит на более удаленных от метал. центров кат-ра, что способствует сохранению активности при высокой его закоксованности (до 20% мас. кокса на кат-ре). Из биметал. кат-ров платино-иридиевый превосходит по стабильности и активности в р-циях дегидроциклизации парафинов не только монометаллический, но и платино-иридиевый кат-р. Применение биметал. кат-ров позволило снизить давл. риф-га (от 3,5 до 2..1,5 МПа) и увеличить выход бензина с ОЧИМ до 95 пунктов примерно на 6%.

Полиметал. кластерные кат-ры обладают стабильностью биметал., но характ-ся повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход риф-га. Срок их службы составляет 6...7 лет. Эти достоинства их обуславливаются, по-видимому, тем, что модификаторы образуют с Pt (и промоторами) поверхностные тонкодиспергированные кластеры с кристаллическими структурами, геометрически более соотв. и энергетически более выгодными

для протекания р-ций ар-и через мультиплетную хемосорбцию. Среди др. преимуществ полиметал. кат-ров следует отметить возможность работы при пониженном содерж-ии платины и хорошую регенерируемость.

Успешная экспл. полиметал. кат-ров возможна лишь при выполнении определенных условий:

- содерж-е серы в сырье риф-га не должно превышать $1 \cdot 10^{-4}\%$ мас., для чего требуется глубокое гидрооблагораживание сырья в блоке предварительной ГО;
- содерж-е влаги в циркулирующем газе не должно превышать $(2 \dots 3) \cdot 10^{-3}\%$ мольн.;
- при пуске установки на свежем и отрегенированном кат-ре требуется использование в кач-ве инертного газа чистого азота (полученного, напр., ректификацией жидкого воздуха);
- для восстановления кат-ра предпочтительно использование электролитического в-да.

В наст. время отеч. пром-стью вырабатываются 3 типа кат-ров риф-га (табл. 9.3):

- монометал. (АП-56 и АП-64);
- биметал. (КР-101 и КР-102);
- полиметал. (КР-104, КР-106, КР-108 и платино-эрионитовый СГ-ЗП).

Основы управления процессом. Кач-во сырья риф-га определяется ФС и ХС бензина.

ФС сырья выбирают в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводят с целью получения индивид. аренов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соотв. фр-и, содерж. углев-ды C_6 ($62 \dots 85^\circ C$), C_7 ($85 \dots 105^\circ C$) и C_8 ($105 \dots 140^\circ C$). Если КР проводится с целью получения ВО бензина, то сырьем обычно служит фр-я $85 \dots 180^\circ C$, соотв. углев-дам C_7-C_{10} .

Установлено, что с увеличением ММ фр-и и, следовательно, ее t кипения выход риф-га постепенно возрастает, что особенно заметно при жестких условиях процесса ($495^\circ C$). Аналогичная зависимость от ФС и ММ фр-и наблюдается по выходу аренов и по ОЧ риф-га.

При риф-ге головных фр-й бензина, выкипающих до $85^\circ C$, образуются малоценный бензол и преим. продукты ГК.

Таблица 9.3 — Характеристика огечественных промышленных катализаторов риформинга

Показатель	АП-56	АП-64	КР-101	КР-102	КР-104	КР-106	КР-108	КР-110
Содержание, % мас.: платины фтора хлора	0,55 0,32 —	0,62 — 0,70	0,60 — 0,75	0,36 — 1,35	0,36 — 1,20	0,36 — 1,35	0,36 — 1,35	0,36 — 1,35
Число метал. промоторов	—	—	1	1	2	2	2	2
Относительная селективность	—	1		5	10	10	20	
Относительная стабильность	1			2	3...4	5	6,5	3

Примечание. Удельная поверхность не менее 200 м²/г, общий объем пор не менее 0,65 см³/г, размеры таблеток: диаметр — 1,3...3 мм, длина — 3...9 мм.

ФС сырья риф-га оказывает также существенное влияние на закоксуывание кат-ра.

Кривая содерж-я кокса при КР алканов проходит через *tip* для *n*-гептана. С уменьшением числа углеродных атомов до C_5 коксообр-е увеличивается, а с ростом числа атомов C более 7 — вначале слабо и начиная с C_{10} более интенсивно. При риф-ге аренов, являющихся наиб. коксогенными компонентами, с ростом числа атомов C содерж-е кокса непрерывно растет. В случае цикланов наиб. содерж-е кокса наблюдается при риф-ге циклопентана и метилциклопентана. Наиб. низкой коксогенностью характ-ся 6-членные цикланы в связи с легкостью их дегид-я до бензола и его гомологов.

Важное значение в процессах риф-га имеет ХС сырья. Как правило, с увеличением содерж-я суммы цикланов и аренов в сырье выход риф-га и в-да возрастает.

Температурный режим процесса и распределение объема кат-ра по реакторам. Поскольку процесс ар-и сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из 3–4 реакторов с промежуточным подогревом сырья. В первом по ходу сырья реакторе проходит в осн. протекающая с наиб. скоростью сильно эндотермическая р-ция дегид-я цикланов. В последнем реакторе протекают преим. эндотермические р-ции дегидроциклизации и достаточно интенсивно экзотермические р-ции ГК алканов. Поэтому в первом реакторе имеет место наиб. (30...50 °С), а в последнем наим. перепад (градиент) t между входом в реактор и выходом из него. Высокий температурный градиент в головных реакторах риф-га можно понизить, если ограничить глубину протекающих в них р-ций ар-и. Это может быть достигнуто при заданном температурном режиме только уменьш. времени контакта сырья с кат-ром, т. е. объема кат-ра в них. В этой связи на пром. установках КР головной реактор имеет наим. объем кат-ра, а хвостовой — наиб. Для трехреакторного блока распределение объема кат-ра по ступеням составляет от 1 : 2 : 4 до 1 : 3 : 7 (в зависимости от ХС сырья и целевого назначения процесса), а для четырехреакторного оно может быть, напр., 1 : 1, 5 : 2, 5 : 5.

Поскольку составляющие суммарный процесс р-ции КР имеют неодинаковые значения энергии активации — наиб.

для р-ций ГК (117...220 кДж/моль) и меньшее для р-ций ар-и (92...158 кДж/моль), то при повышении t в большей степ. ускоряются р-ции ГК, чем р-ции ар-и. Поэтому обычно поддерживают повышающийся температурный режим в каскаде реакторов, что позволяет уменьшить роль р-ций ГК в головных реакторах, тем самым повысить селективность процесса и увеличить выход риф-та при заданном его кач-ве.

t на входе в реакторы устанавливаются в начале реакционного цикла на уровне, обеспечивающем заданное кач-во риф-та — ОЧ или концентрацию аренов. Обычно начальная t лежит в пределах 480...500 °С и лишь при работе в жестких условиях составляет 510 °С. По мере закоксовывания и потери активности кат-ра t на входе в реакторы постепенно повышают, поддерживая стабильное кач-во кат-та, причем ср. значение скорости подъема t за межрегенерационный цикл составляет 0,5...2,0 °С в месяц. *Max* t нагрева сырья на входе в последний реактор со стационарным слоем кат-ра достигает 535 °С, а в реакторы установок с непрерывной регенерацией — 543 °С.

Давл. — основной, наряду с t , регулируемый параметр, оказывающий существенное влияние на выход и кач-во продуктов риф-га.

При прочих идентичных параметрах с понижением парциального давл. v -да возрастает как термодинамически, так и кинетически возможная глубина ар-и сырья и, что особенно важно, повышается селективность превращений алканов, поскольку снижение давл. благоприятствует протеканию р-ций ар-и и тормозит р-ции ГК.

Однако при снижении давл. процесса увеличивается скорость дезактивации ($V_{\text{дез}}$) кат-ра за счет его закоксовывания ($V_{\text{дез}}$ определяется как скорость подъема t нагрева сырья на входе в реакторы, обеспечивающая постоянство кач-ва кат-та). Скорость дезактивации кат-ра приibl. обратно пропорциональна давл. ($1/p$, МПа⁻¹).

При давл. 3...4 МПа коксообр-е подавляется в такой степени, что установки КР со стационарным слоем кат-ра могут работать без его регенерации практ. более 1 года. Применение би-и полиметал. кат-ров позволяет проведение процесса при 1,5...2,0 МПа без регенерации кат-ра в течение 1 года.

Кратность циркуляции ВСГ. Этот параметр определяется как отношение объема циркулирующего ВСГ, приведенного к нормальным условиям, к объему сырья, проходящего через реакторы в ед. времени ($\text{м}^3/\text{м}^3$).

Учитывая, что в циркулирующем ВСГ концентрация в-да изменяется в широких пределах — от 65 до 90% об., а ММ сырья зависит от ФС и ХС, предпочтительнее пользоваться мольным отношением в-д : сырье (иногда моль в-да на моль углерода сырья).

С увеличением мольного отношения в-д : сырье ($M_{\text{от}}$) снижается скорость дезактивации кат-ров КР и, следовательно, удлиняется межрегенерационный цикл. Однако увеличение $M_{\text{от}}$ $K_{\text{всг}}$ связано со значительными энергозатратами, ростом гидравлического сопротивления и объема аппаратов и трубопроводов. Выбор этого параметра производят с учетом стабильности кат-ра, кач-ва сырья и продуктов, жесткости процесса и заданной продолжительности межрегенерационного цикла.

При использовании на установках со стационарным катром полиметал. кат-ров мольное отношение в-д : сырье, равное 5 : 6, обеспечивает длительность межрегенерационного цикла до 12 месяцев. На установках с непрерывной регенерацией кат-ра $M_{\text{от}}$ поддерживается на уровне 4...5 и при интенсификации блока регенерации кат-ра может быть снижено до 3.

С наиб. скоростью дезактивация кат-ра происходит обычно в последнем реакторе вследствие высокого содержания в реакционной среде аренов и более жесткого режима КР.

Объемная скорость подачи сырья влияет на процесс КР как параметр, обратный времени контакта сырья с кат-ром. В соответствии с закономерностями хим. кинетики с увеличением объемной скорости (т.е. уменьшением времени контакта) сырья снижается глубина р-ций ар-и и более знач. р-ций ГК алканов. При этом понизится выход продуктов ГК — легк. углев-дных газов и кокса на кат-ре. Арены будут образовываться преим. за счет р-ций дегид-я цикланов, протекающих знач. быстрее других. В рез-те повышение объемной скорости подачи сырья приводит:

— к увеличению выхода риф-та, но с пониженным ОЧ и меньшим содерж-ем аренов;

- снижению выхода ВСГ с более высокой концентрацией в-да;
- повышению селективности процесса и удлинению продолжительности межрегенерационного цикла.

С др. стороны, при снижении объемной скорости сырья симбатно снижается производ-сть установок КР по сырью. Оптимальное значение объемной скорости устанавливают с учетом кач-ва сырья КР, жесткости процесса и стабильности кат-ра. Обычно объемная скорость в процессах риформирования бензинов составляет $1,5 \dots 2,0 \text{ ч}^{-1}$.

Содержание хлора в кат-ре. Стабильная активность кат-ров КР, к-тым промотором к-рого явл. хлор, возможна только при его достаточном содерж-ии на кат-ре и низкой влажности в реакционной системе. Объемное содерж-е влаги в циркулируемом ВСГ поддерживается обычно на уровне $(10 \dots 30) \cdot 10^{-6}$. Хлорирование и дехлорирование носителя кат-ра явл. равновесным процессом: содерж-е хлора в кат-ре зависит от мольного отношения в. п. : хлоров-д в газовой фазе.

Потери хлора кат-ром при окислительной его регенерации восполняются в процессе оксихлорирования подачей хлора за $2 \dots 10 \text{ ч}$ при $500 \dots 520^\circ\text{C}$ в кол-ве $0,5 \dots 1,5\%$ от массы кат-ра. Потери хлора при пусковых операциях (сушка и восстановление кат-ра, начало сырьевого цикла) восполняют за несколько часов подачей $0,1 \dots 0,3\%$ хлора от массы кат-ра в поток сырья или ВСГ при $t \ 350 \dots 50^\circ\text{C}$. Для поддержания оптимальной концентрации хлора в кат-ре в сырьевом цикле хлор можно подавать периодически или непрерывно с дозировкой $1 \dots 5 \text{ мг/кг}$ сырья (в виде хлорорганических соед., напр. CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$).

Лекция 30. Технология каталитического риформинга

В отеч. нефтеперераб. установки платформинга получили широкое развитие с 1962 г.

Для стран бывш. СССР разработаны и внедрены след. типы установок КР:

- Л-35-11/300, Л-35-11/600, Л-35-11/1000, Л-35-11/1100 и ЛЧ-35-11/1100 — для произв-ва ВО компонентов бензинов;
- Л-35-6/300, Л-35-8/300, Л-35-12/300 — с блоками экстракции ДЭГ для извлечения бензола и толуола (сырье 62–105 °С);
- Л-35-11/300, Л-35-11/600 с блоками экстракции ДЭГ и ТЭГ с извлечением ксилолов (сырье 105–140 °С) и кат-ра.

Установки КР со стационарным слоем кат-ра. Установки этого типа в наст. время получили наиб. распространение среди процессов КР бензинов. Они рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение года и более. Окислительная регенерация кат-ра производится одновр. во всех реакторах. Общая длительность простоев установок со стационарным слоем кат-ра составляет 20...40 суток в год, вкл. цикл регенерации и ремонт оборуд. Сырье установок подвергается предварительной глубокой ГО от сернистых, азотистых и др. соед., а в случае переработки бензинов вторичных процессов — гид-ю алкенов.

Установки КР всех типов включают след. блоки: ГО сырья, очистки в-дсодерж. газа, реакторный, сепарации газа и стабилизации кат-та.

Принципиальная технол. схема установки КР (без блока ГО сырья) со стационарным слоем кат-ра приведена на рис. 9.1. Гидроочищенное и осушенное сырье смешивают с циркулирующим ВСГ, подогревают в ТО, затем в секции печи П-1 и подают в реактор Р-1. На установке имеется 3–4 адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждают в ТО и холодильнике до 20...40 °С и направляют в сепаратор высокого давл. С-1 для отделения циркулирующего ВСГ от кат-та. Часть ВСГ после осушки цеолитами

в адсорбере Р-4 подают на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводят на блок предварительной ГО бензина и передают др. потребителям в-да. Нестабильный кат-т из С-1 подают в сепаратор низкого давл. С-2, где от него отделяют легк. углев-ды. Выделившиеся в сепараторе С-2 газовую и жидкую фазы направляют во фракционирующий абсорбер К-1. Абсорбентом служит стабильный кат-т (бензин). Низ абсорбера подогревают горячей струей через печь П-2. В абсорбере при давл. 1,4 МПа и t внизу 165 и вверху 40 °С отделяют сухой газ. Нестабильный кат-т, выводимый с низа К-1, после подогрева в ТО подают в колонну стабилизации К-2. Тепло в низ К-2 подводят циркуляцией и подогревом в печи П-1 части стабильного конд-та. Головную фр-ю стабилизации после конденсации и охлаждения направляют в приемник С-3, откуда частично возвращают в К-2 на орошение, а избыток выводят с установки.

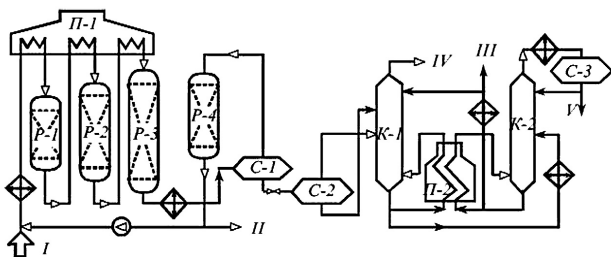


Рис. 9.1. Принципиальная технол. схема установки КР со стационарным слоем кат-ра:

I — гидроочищенное сырье; II — ВСГ; III — стабильный кат-т; IV — сухой газ; V — головная фр-я

Часть стабильного кат-та после охлаждения в ТО подают во фракционирующий абсорбер К-1, а балансовый его избыток выводят с установки.

Осн. реакционными аппаратами установок (или секций) КР с периодической регенерацией кат-ра явл. адиабатические реакторы шахтного типа со стационарным слоем кат-ра. На установках раннего поколения применялись реакторы

аксиального типа с нисходящим или восходящим потоком реакционной смеси. На совр. высокопроизводительных установках применяются реакторы только с радиальным движением потоков преим. от периферии к центру.

Радиальные реакторы обеспечивают знач. меньшее гидравлическое сопротивление, по ср. с аксиальным.

Установки КР с непрерывной регенерацией кат-ра.

Принципиальная технол. схема установки КР НРК приведена на рис. 9.2.

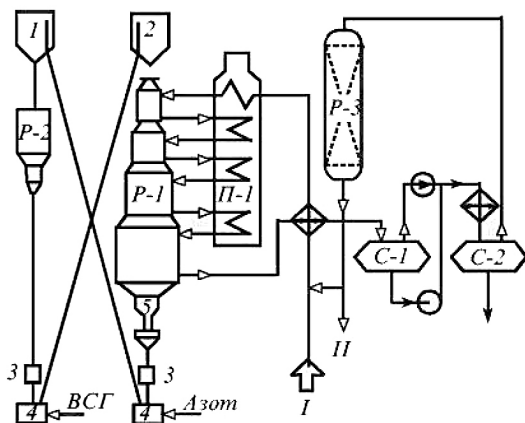


Рис. 9.2. Принципиальная технол. схема установки КР непрерывной регенерации кат-ра:

- 1 — бункер закоксованного кат-ра; 2 — бункер регенерированного кат-ра;
3 — шлюз; 4 — дозатор; 5 — разгрузочное устр-во; I — гидроочищенное сырье;
II — BCG; III — риф-т на стабилизацию

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

аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на 3 технол. зоны: в верхней при мольном содерж. кислорода менее 1% производят выжиг кокса, в ср. при содерж.-ии кислорода 10..20% и подаче хлорорганического соед. — окислительное хлорирование кат-ра, а в нижней зоне кат-р прокаливают в токе сухого воздуха. Разобшение зон — гидравлическое. Кат-р проходит все зоны под действием силы тяжести. Из регенератора через систему шлюзов-затворов кат-р поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и в-дсодерж. газом его подают в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс КР проводят при пониженном давл. (0,9...0,4 МПа), на установках КР НРК применяют иную, чем в схеме на рис. 9.1, систему операции ВСГ: кат-т после реакторов и сырьевого ТО подают в сепаратор низкого давл. С-1. Выделившиеся в нем газовую и жидкую фазы соотв. компрессором и насосом направляют в сепаратор высокого давл. С-2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией в-да. Стабилизацию нестабильного кат-та осуществляют по схеме, аналогичной приведенной на рис. 9.1 .

В табл. 9.4 приведены данные по мат. балансу и кач-ву продуктов установок КР с периодической и непрерывной регенерацией кат-ра. Как видно из табл., на установках со стационарным слоем кат-ра при снижении давл. с 3,0 до 1,5 МПа выход кат-та с ОЧИМ 95 увеличился с 74,4 до 84,9%, а выход в-да — с 1,0 до 1,9%. На установке КР НРК при давл. 0,8 МПа выход кат-та с ОЧИМ 100 достигает 83,5, а выход в-да — 2,8%.

Цеоформинг — неплатиновый риф-г, используемый на нек-рых мини-НПЗ, позволяет без применения в-да олучать ВО АБ типа А-76 и АИ-93 из бензиновых фр-й (н.к. 140°С) нефтей и г. кон-тов без предварительной ГО (с содерж-ем серы до 1%). Кат-ры — высококремзменные цеолиты (ИК-28, ИК-30), разработанные институтом кат-за СО АН РФ — не содержит благородных и тяж. металлов. Одна тонна кат-ра позволяет перерабатывать 5–8 тыс. т сырья. Срок его службы — 5–7 тыс. часов.

Таблица 9.4 — Выход продуктов на различных установках риформинга

Показатель	Л-35-11 /1000		ЛЧ-35-11 /1000	ЛФ-35-11 /1000
	62...180	85...180	85...180	85...180
Сырьевая фр-я, °С	62...180	85...180	85...180	85...180
ОЧИМ бензина	90	95	95	100
Рабочее давл., МПа	3,0	3,0	1,5	0,8
Мощн. по сырью, млн т/год	1,0	1,0	1,0	1,0
Выход продуктов, %:				
кат-т	77,5	74,4	84,9	83,5
рефлюкс C ₃ -C ₄	5,4	5,6	1,0	3,2
углев-дный газ	10,6	11,6	6,5	0,8
ВСГ	4,5	6,4	7,1	12,5
в т. ч. в-д	0,8	1,0	(1,9)	(2,8)
потери	2,0	2,0	0,5	—

В цеоформинге протекают след. осн. р-ции: кр-г С—С связей; Н-перенос с образованием алканов и аренов; ал-е изоалканов и аренов алкенами; ИЗ и диспропорционирование; гидрог-з сернистых соед.

Рабочие параметры: t 350–450 °С, давл. 0,5–1,5 МПа и объемная скорость 1–2 час⁻¹.

Выход бензина: А-76 — 82–85% или АИ-93 — 62–65%. Состав ВО бензина: алкены < 5%, арены 20–25 и 50–55%, изоалкены и цикланы 60–70 и 40–50% соотв. А-76 и АИ-93, сера — 0,05%. Цикл безрегенерационной работы реактора составляет 10 суток.

Лекция 31. Теоретические основы и технологии каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции бензинов

Целевым назначением процессов КИЗ в совр. нефтеперераб. явл. получение ВО изокомпонентов АБ или сырья нефтехимии, пр. вс. изопентана для синтеза изопренового каучука.

Высокая эффективность КИЗ заключается в том, что в кач-ве сырья используются низкооктановые компоненты нефти — фр-и н. к. — 62 °С и рафинаты КР, содерж. в осн. *n*-пентаны и *n*-гексаны. Это сырье (а также фр-и C_5 и C_6 , получаемые с ГФУ) изомеризуется в среде в-да в присутствии бифункциональных кат-ров. Высокие ДС (табл. 3.1) и испаряемость продуктов ИЗ углевод-дов C_5 и C_6 обуславливают их исключительную ценность в кач-ве низкокипящих ВО компонентов неэтилированных АБ. Значение КИЗ особенно возросло в последние годы в связи с потребностью произв-ва ВО бензинов с ограниченным содержанием аренов и бензола.

Теоретические основы. Р-ции ИЗ алканов явл. обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6...8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от *t*: низкие *t* благоприятствуют обр-ю более разветвленных изомеров (преим. диметил-производных) и получению, следовательно, изо-та с более высокими ОЧ (табл. 9.5). При этом равновесное содержание изомеров при данной *t* повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

На бифункциональных кат-рах, обладающих дегидрирующей и к-тной активностями, ИЗ протекает по след. схеме:

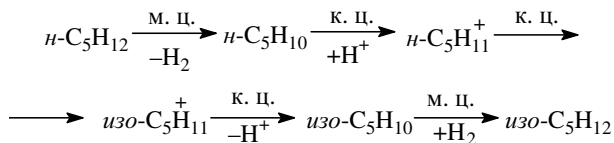


Таблица 9.5 — Состав (% моль) равновесных смесей алканов C₄–C₅

Углев-д	27°С	127°С	227°С	327°С	527°С	
C ₄ :	<i>n</i> -бутан	19,0	35,0	46,0	54,0	61,0
	изобутан	87	65,0	56,0	46,0	39,0
C ₅ :	<i>n</i> -пентан	3,0	12,0	18,0	25,0	31,0
	метилбутан	44,0	65,0	69,0	67,0	63,0
	диметилпропан	53,0	23,0	13,0	9,0	6,0
C ₆ :	<i>n</i> -гексан	2,0	7,0	11,0	19,0	25,0
	метилпентаны	9,0	23,0	37,0	42,0	46,0
	диметилбутаны	89,0	70,0	52,0	39,0	29,0
в т. ч. ДМБ	84,0	61,0	41,0	29,0	20,0	

Вначале происходит дегид-е *n*-алкана на метал. центрах кат-ра. Образовавшийся алкен на к-тном центре превращается в карбений-ион, к-рый легко изомеризуется. Изомерные карбений-ионы, возвращая протон к-тному центру кат-ра, превращаются в соотв. алкены, к-рые затем гидрируются на метал. центрах кат-ров из-и.

Активные центры, как металлические, так и к-тные, в отсутствие в-да быстро отравляются в рез-те закоксовывания кат-ра.

Для подавл. побочных р-ций кр-га процесс проводят под повышенным давл. при циркуляции ВСГ.

В совр. бифункциональных кат-рах КИЗ *n*-алканов в кач-ве метал. компонента используются платина и палладий, а в кач-ве носителя — фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия. Алюмоплатиновые фторированные кат-ры (как отеч. ИП-62 с содерж-ем 0,5% Pt) позволяют осуществить процесс ИЗ при 360..420°С и называются *высокотемпературными*. Металл-цеолитные кат-ры (как отеч. ИЦК-2, содерж. 0,8% Pt на цеолите CaY) используются при 230..380°С (в зависимости от типа цеолита) и названы *ср.-температурными*. Алюмоплатиновые кат-ры, промотированные хлором (такие как НИП-66, НИП-74 и платиносодерж. сульфатированные

оксиды (Zr, Al)), применяются при 120..150 °С и названы *низкотемпературными*.

Наиб. распространение в совр. нефтеперераб. получают низкотемпературные процессы КИЗ *n*-алканов C₄-C₆ на основе алюмоплатиновых кат-ров, промотированных хлором, к-рые вытесняют ранее построенные высоко- и ср.-температурные процессы (табл. 9.6).

Основные параметры процесса

Температура. с повышением *t* скорость р-ции ИЗ возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение *t* приводит лишь к усилению р-ций ГК с обр-ем легк. газов. При этом возрастает расход в-да, а выход изомеров снижается.

Давл. Хотя давл. не оказывает влияние на равновесие р-ции ИЗ *n*-алканов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных р-ций процесса. Данные о влиянии давл. на ИЗ *n*-гексана при мольном соотношении H₂:C₆H₁₄=4:1 и постоянном времени контакта приведены ниже:

Давл., МПа	0,63	2,2	2,2	4,9	4,9
<i>t</i> , °С	316	316	344	318	345
Степень превращения, % мольн.	60,7	32,0	65,6	14,5	33,5
Выход изогексанов, % мольн.	49,8	31,3	59,2	13,1	31,0
Селективность	0,82	0,98	0,90	0,91	0,93

Как видно, повышение давл. при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность из-и. Увеличение парциального давл. в-да снижает скорость дезактивации кат-ра в рез-те торможения коксообразования. Однако повышение давл. свыше 4 МПа нецелесообразно, т. к. при этом коксообр-е практ. не меняется.

Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степ. превращения объемная скорость и *t* оказывают антибатное влияние на скорость из-и. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение *t* процесса примерно на 8...11 °С.

Таблица 9.6 — Сравнительная оценка различных типов катализаторов изомеризации

Наименование	Фторированные кат-ры	Цеолиитные кат-ры	Хлорированные кат-ры	Сульфатированные оксиды	
				СИ-2	Аналоги СИ-2
Глубина ИЗ C ₅ (i-C ₅ /C ₅), % мас.	50–52	54–62	65–75	70–75	68–72
Глубина ИЗ C ₆ (2,2-ДМБ/C ₆), % мас.	1–2	12–16	24–28	28–34	20–27
Выход C ₅ , % мас.	95–97	95–97	98	98	95–97
Допустимое содерж-е в сырье, ppm	-S	до 100	<0,5	1–5	1
	-N	1–3	<0,1	1–2	1
	-H ₂ O	до 100	<0,1	до 20(50)	10–20
ОЧИМ изо-компонента*, пункты:	- «за проход»	70–72	82–84	83–85	81–83
	- с рециклом n-C ₅	73–75	84–85	85–86	84–85
	- с рециклом низкооктановых C ₆ ^в	—	86–88	87–88	86–87
	- с рециклом n-C ₅ и C ₆	—	83–85	90–91	90–92
Относительные эксл. затраты процесса*:	- «за проход»	1,5	1,1	1,0	1,1
	- с рециклом низкооктановых гексанов	нет данных	3,3	3	3,6
Относительные кап. затраты процесса*:	- «за проход»	1,6	1,3	1,0	1,4
	- с рециклом низкооктановых гексанов	нет данных	2,0	1,5	2,2

* Для сырья с 40% пентанов.

Установки КИЗ пентан-гексановой фр-и бензинов.

Отметим след. достоинства низкотемпературных кат-ров типа СИ-2 по ср. с хлорированными:

- по активности и селективности несколько превосходит;
- устойчив к воздействию микропримесей влаги, S и N;
- не требуется блока осушки сырья;
- знач. проще извлечение Pt из отработанных кат-ров;
- примерно в 2 раза ниже стоимость изготовления кат-ра.

В совр. мир. нефтеперераб. распространение получили след. модели процессов ИЗ:

- 1) однопроходные, состоящие из двух параллельно работающих реакторов и колонны стабилизации (напр., в ОАО НУНПЗ);
- 2) с рециркуляцией непревращенных н. пентанов;
- 3) с рециркуляцией непревращенных н. гексанов (напр., в ОАО «Комсомольский НПЗ», ОАО «Уфа-нефтехим», ОАО «КиришНПЗ»).

Ниже рассмотрим принципиальную схему установки низкотемпературной ИЗ C_5-C_6 алканов с кат-ром на основе платиносодерж. хлорированного оксида алюминия JS-614A, внедренной на ОАО «Комсомольском НПЗ» производ-стью 100 тыс т/г (рис. 9.3)*.

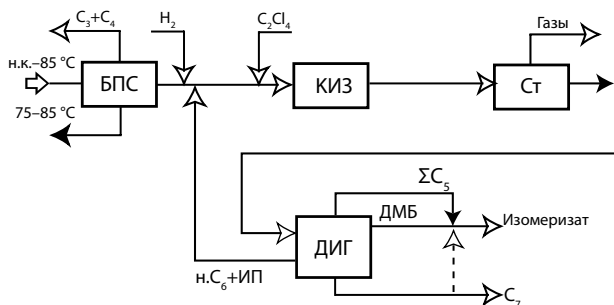


Рис. 9.3 — Принципиальная блок-схема установки низкотемпературной ИЗ пентан-гексановой фр-и бензина

* См. ХТТМ. — 2002. — № 5.

Установка состоит из след. блоков:

- 1) подготовка сырья (БПС), где осуществляется фракционирование в РК исходной гидроочищенной фр-и н. к. 85 °С бензина с извлечением целевой фр-и 30–75 °С, реактора ее глубокой ГО на спец. адсорбенте и реактора адсорбц. ее осушки;
- 2) ИЗ в двух последовательно работающих реакторах при t 120–150 °С, давл. 3–3,5 МПа и на кат-ре JS-614A; подаваемый ВСГ подвергается также цеолитной осушке; в поток сырья и ВСГ на входе в реакторы подается тетрахлорэтилен для восполнения убыли хлора в составе кат-ра;
- 3) колонны стабилизации продуктов ИЗ и скруббера, где содерж. в сухом газе хлористый в-д нейтрализуется щелочью;
- 4) колонны деизогексанизации (ДИГ), где отделяется рециркулят из непревращенного н. С₆ и низкооктанового метилпентана (ОЧИМ = 73–74).

Расход Н₂ в процессе невелик: $\approx 0,1-0,3\%$ мас. на сырье. Изо-т, состоящий из суммы С₅ и диметилбутана, имеет ОЧИМ равный 88. Выход изо-та составляет 97% мас.

Себестоимость изо-та примерно в 3 раза ниже, чем у алкилатов. Причем процесс имеет более обширную и надежную сырьевую базу, чем ал-е.

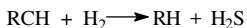
Лекция 32. Теоретические основы гидрокаталитических процессов облагораживания нефтяного сырья

Веской причиной интенсивного развития ГКП в послевоенной нефтеперераб. нашей страны и мира явилось непрерывное увеличение в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей при одновр. ужесточении экологических требований к кач-ву товарных нефтепр-тов.

Цели процессов ГКП весьма разнообразны. МТ подвергают ГО с целью удаления ГОС серы, азота, кислорода, мышьяка, галогенов, металлов и гид-я алкенов, тем самым улучшения их экспл. характеристик. В частности, ГО позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к обр-ю осадков, уменьшить кол-во токсичных газовых выбросов в окружающую среду. Глубокую ГО бензиновых фр-й проводят для защиты платиновых кат-ров КР от отравления неуглев-дными соед-ями. В рез-те ГО ВГ — сырья КК — повышаются выход и кач-во продуктов кр-га и знач. сокращается загрязнение атмосферы окислами S.

Химизм, термодинамика и кинетика гидрог-за ГОС сырья. Гидрог-з ГОС в процессах ГО происходит в рез-те разрыва связей C-S, C-N, C-O и насыщения в-дом образующихся гетероатомов и двойной связи у углев-дной части молекул нефт. сырья. При этом сера, азот и кислород выделяются в виде соотв. H₂S, NH₃ и H₂O. Содержащиеся в сырье непредельные гидрируются до предельных алканов. В зависимости от условий процессов возможны частичное гид-е и ГК полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых углев-дов. МОС сырья разрушаются, и выделяющиеся металлы отлагаются на кат-ре.

Гидрог-з СОС. Меркаптаны гидрируются до серов-да и соотв. углев-да:



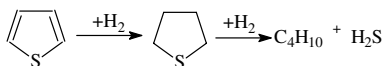
Сульфиды гидрируются через обр-е меркаптанов:



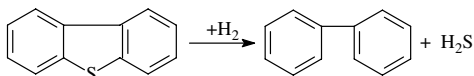
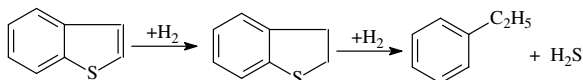
Дисульфиды гидрируются аналогично:



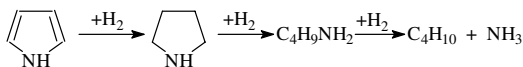
Циклические сульфиды, напр. тиофан и тиофен, гидрируются с образ-ем соотв. алифатических углевод-ов:



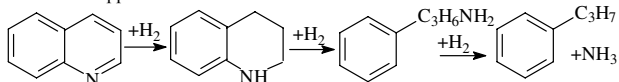
Бенз- и дибензтиофены гидрируются по схеме:



Гидрог-з АОС. Азот в нефт. сырье находится преим. в гетероциклах в виде производных пиррола и пиридина. Гид-е их протекает в общем аналогично гид-ю сульфидов:

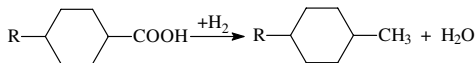


Пирролл



Хинолин

Гидрог-з КОС. Кислород в топливных фр-ях может быть представлен соед. типа спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых к-т. В газойлевых фр-ях и нефт. остатках кислород находится в осн. в мостиковых связях и в циклах полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых соед. нефти. При гид-и КОС образуются соотв. углевод-ы и вода:



Из термодинамических расчетов следует, что р-ции эти экзотермичны и протекают без изменения объема или,

в случае гидрог-за непредельных ГОС (напр., производных тиофена), — с уменьшением объема и более высоким экзотермическим эффектом. Следовательно, р-ции гидрог-за всех ГОС явл. термодинамически низкотемпературными. Давл. не оказывает влияния на равновесие газофазных р-ций или благоприятствует обр-ю продуктов гидрогенолиза. С повышением t константы равновесия р-ций гидрог-за уменьшаются, особенно для тиофена и его производных, но в интервале t , представляющем практический интерес, равновесие р-ций практ. нацело смещено вправо для всех ГОС, кроме тиофенов, для к-рых термодинамические ограничения все же ощутимы, и их гид-е проводят при пониженных t на высокоактивных кат-рах.

Требуемая применительно к совр. процессам КР глубина очистки от серы до остаточного ее содерж-я в гид-те $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ для прямогонных бензинов с исходным содерж-ем серы (200...1000) млн⁻¹ составит 99,8%. Т.о., для обеспечения такой глубины гидрог-за требуется проведение процесса при t ниже 350 °С.

На кинетику р-ций гидрог-за сильное влияние оказывают тип и строение ГОС. Скорость гидрог-за в общем возрастает в ряду тиофены < тиофаны < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны. С увеличением числа ароматических и циклоалкановых колец в молекуле СОС его реакционная способность относительно гидрог-за падает. Так, относительная скорость гидрог-за при идентичных условиях для тиофена, бензтиофена и дибензтиофена составляет соотв. 2,9; 2,8 и 1,0.

При одинаковом строении реакционная способность относительно гидрог-за понижается в ряду ГОС: СОС < КОС < АОС.

Среди азотсодерж. углев-дов циклические соед. подвергаются гидрог-зу знач. труднее, чем соед. азот в аминогруппах.

Кат-ры гидрогенизационных процессов и механизм их действия. Используемые в пром. гидрогенизационных процессах кат-ры явл. сложными композициями, и в их состав входят, как правило, след. компоненты:

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;

3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой мех. прочностью, инертные или обладающие к-тными св-вами.

Никель, кобальт, платина или палладий придают кат-рам дегидро-гидрирующие св-ва, но не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах.

Молибден, вольфрам и их оксиды явл. p-полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их катал. активность по отношению к p-циям окисления-восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомол. распаду органических молекул. Однако Mo и W знач. уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

Сульфиды же Mo и W явл. p-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обуславливает протекающие гетерол. (ионных) p-ций, в частности расщепление C-S, C-N и C-O связей в ГОС.

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает их смесям и сплавам бифункциональные св-ва — способность осуществлять одновр. и гомол., и гетерол. p-ции и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соед-й, содержащихся в нефт. сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в кат-рах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. В зависимости от типа реакторов кат-ры на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер.

Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают кат-рам на их основе доп. катал. св-в.

Носители, обладающие к-тными св-вами, как, напр., синтет. аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний- и цирконийсиликаты, фосфаты, придают кат-рам дополнительно изомеризирующие и расщепляющие (крекирующие) св-ва. Отсюда понятно, почему кат-ры ГО высококипящих и остаточных нефт. фр-й, особенно ГК, из-

готовавливают с использованием к-тно-активных носителей. Кат-ры на таковых носителях, содерж. металлы VI и VIII групп, явл. по существу полифункциональными.

В мир. практике наиб. распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС) кат-ры. В процессах глубокого гид-я азотсодерж. и ароматических соед. алканов и масляных фр-й применяют алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамовые кат-ры (АНВ или АКВ). В последние годы распространение получают цеолитсодерж. кат-ры ГО и ГК.

АКМ и АНМ кат-ры ГО содержат 2..4% мас. Со или Ni и 9..15% мас. MoO_3 на активном γ -оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвергают сульфидированию (осернению) в токе H_2S и H_2 , при этом их катал. активность существенно возрастает.

Активность АКМ и АНМ кат-ров зависит как от суммарного содерж-я в них гидрирующих компонентов (Со + Мо или Ni + Мо), так и от отношения Со/Со + Мо и Ni / Ni + Мо. У бол-ва марок зарубежных кат-ров ГО суммарное содерж-е гидрирующих компонентов составляет 16...21% мас., а отношение Со(Ni) / Со(Ni) + Мо колеблется в пределах 0,17...0,28. У отеч. кат-ров АКМ, АНМ и АНМС эти показатели составляют соотв. 16 и 0,52.

АКМ кат-р высокоактивен в р-циях гидрог-за СОС и обладает достаточно высокой термостойкостью. Он достаточно активен в р-циях гид-я алкенов, азотистых и КСС соед. сырья и применим для ГО всех топливных фр-й нефти. Однако большой дефицит кобальта ограничивает его распространение.

АНМ кат-р, по ср. с АКМ, более активен в р-циях гид-я аренов и АОС и менее активен в р-циях насыщения непредельных соед-й. Однако у него несколько ниже показатели по термостойкости и мех. прочности.

АНМС кат-р имеет тот же состав гидрирующих компонентов, что и АНМ. Изготавливается добавлением к носителю (γ -оксиду алюминия) 5...7% мас. диоксида кремния. При

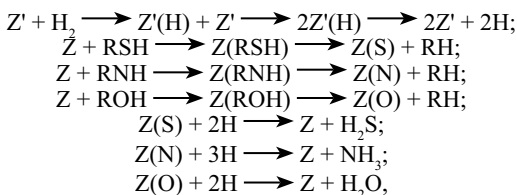
этом увеличивается его мех. прочность и термостойкость, незнач. улучшается гидрирующая активность.

Кат-ры ГО-30-70 и ГО-117 отличаются от вышерассмотренных большим содержанием гидрирующих компонентов (до 28% мас.), несколько большей катал. активностью и повышенной мех. прочностью.

Кат-ры GS-168ш и ГК-35 промотированы введением в состав их носителей соотв. алюмосиликата и цеолита типа Y и потому обладают повышенной расщепляющей активностью; могут использоваться для ГО дизельных и газойлевых фр-й, а также ГК дистил. сырья.

Кат-р ГКД-202 отличается от ГК-35 меньшим содержанием гидрирующих металлов (18% мас.); изготавливается с использованием в качестве носителя алюмосиликата с добавкой цеолита; обладает наилучшими показателями по мех. прочности, межрегенерационному пробегу и сроку службы кат-ра; по активности в р-циях обессеривания находится на уровне кат-ров АКМ и АНМ. Этот кат-р явл. базовым для процессов ГО реактивных и дизельных фр-й — сырья процессов цеолитной депарафинизации.

Р-ции гидрог-за гетероатомных углев-дов на АКМ и АНМ кат-рах протекают также многостадийно через хемосорбцию реагентов на активных центрах как кобальта (никеля), так и молибдена. При этом на кобальте (никеле) осуществляются активация H_2 и спилловер атомарного в-да, а на молибдене протекают сульфирование (осернение), азотирование и окисление с обр-ем поверхностных соед. $Mo(S)$, $Mo(N)$ и $Mo(O)$, к-рые под действием активированного в-да подвергаются десульфированию (обессериванию), деазотированию и восстановлению:



где Z' и Z — соотв. активные центры Co (Ni) и Mo .

При установившемся режиме в процессе достигается стационарное состояние по поверхностным концентрациям σ_S , σ_N и σ_O в зависимости от прочности связей C–S, C–N и C–O, активности кат-ра и параметров гидрог-за. Активные центры Co (Ni) при избытке в-да полностью заняты активированным в-дом (отсюда серостойкость кат-ров и кажущийся нулевой порядок суммарной р-ции по в-ду).

Возможны также иные маршруты элем. р-ций гидрог-за, в т. ч. через мультиплетную хемосорбцию реагентов, что энергетически более выгодно.

Разрыв связей C–S, C–N и C–O ГОС сырья осуществляется на к-тных центрах кат-ра через обр-е карбений-ионов.

Основы управления гидрогенизационными процессами. Сырьем процессов ГО явл. бензиновые, керосиновые и дизельные фр-и, ВГ и СМ, содерж. серу, азот и алкены.

Содержание гетероатомных углев-дов в сырье колеблется весьма знач. в зависимости от ФС и ХС дистиллятов. По мере утяжеления сырья увеличивается не только общее содержание, но и доля наиб. термостабильных в отношении гидрог-за ГОС (табл. 9.7).

Таблица 9.7 — **Содержание серы, азота, металлов и коксуемость во фракциях товарной смеси западно-сибирских нефтей**

Фр-я	Предел t кипения, °С	Содержание в сырье, % мас.			Коксуемость, % мас.
		S	N	металлы, 1/млн	
Бензиновая	85...180	0,05	Следы	—	—
Керосиновая	140...240	0,1	0,003	—	—
Дизельная	180...350	1,3	0,01	—	—
Вакуумная	350...500	1,6	0,11	0,3	0,3
	350...540	4,8	0,14	0,8	0,8

В то же время требования к содержанию гетеропримесей в гид-тах снижаются по мере утяжеления сырья. Так, допустимое содерж-е серы в гидроочищенном бензине — сырье установок КР — 1 млн^{-1} , в РТ и ДТ оно не должно превы-

шать соотв. 0,05 и 0,2%, а в вакуумном дистилляте — 0,3%. Это несколько нивелирует режимные параметры облагораживания сырья разл. ФС (табл. 9.8).

Расход в-да на гидроочистку также зависит от содержания гетеропримесей в сырье и его происхождения.

Объемная скорость сырья, t и давл. влияют на скорость и глубину гидрог-за гетеропримесей в газофазных процессах ГО топливных фр-й в полном соответствии с хим. кинетикой. Требуемая применительно к ДТ глубина ГО 90...93% достигается при объемной скорости 4 ч⁻¹, давл. 4 МПа и t 350...380 °С. При $t > 420$ °С из-за ускорения р-ций ГК возрастает выход газов и легк. углев-дов, увеличиваются коксообраз-е и расход в-да. Для каждого вида сырья и кат-ра существует свой оптимальный интервал режимных параметров (табл. 9.8).

Таблица 9.8 — **Усредненные показатели работы современных промышленных установок гидроочистки различных видов сырья**

Показатель	Бензин (керосин)	ДТ	ВГ	Нефт. остатк
t , °С	300...400	340...400	380...410	380...410
Давл., МПа	1,5..2,0	2,5...4,0	4,0...5,0	7,0...15,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	5,0...10,0	3,5...5,0	1,0...2,0	0,5...1,0
Циркуляция ВСГ, м ³ /м ³	150	200	500	до 1000
Остаточное содержание серы, %	0,0001	0,1..0,2	0,1...0,5	0,3...0,5
Степень обессеривания, %	99	92...97	85...95	70...75
Ресурс службы кат-ра, т сырья/кг	100	150...200	50...80	—
Срок службы кат-ра, годы	5...8	4...6	2...4	1...2
Число регенераций	2...3	2...4	2...3	1...2

Сырье, выкипающее при t выше 350 °С, находится при ГО в осн. в жидкой фазе, и повышение давл. увеличивает скорость р-ций более значительно, ускоряя транспортирование в-да через пленку жид-сти к поверхности кат-ра. Из-за

удорожания оборуд. увеличение давл. ограничивают в пределах до 7...8 МПа.

Парциальное давл. в-да и кратность циркуляции ВСГ.

При повышении общего давл. процесса растет парциальное давл. в-да. На этот параметр влияет и кратность циркуляции ВСГ, и концентрация в нем в-да, составляющая в пром. условиях от 60 до 90 % об. Чем > концентрация в-да в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции. Так, $K_{всг} = 450 \text{ м}^3/\text{м}^3$ с концентрацией в-да 60 % об. будет эквивалентна $K_{всг} = 300 \text{ м}^3/\text{м}^3$ с концентрацией в-да 90 % об. Кратность циркуляции ВСГ, как видно из табл. 9.8, в зависимости от кач-ва сырья изменяется в пределах от 150 до 1000 $\text{м}^3/\text{м}^3$, при этом повышенную $K_{всг}$ применяют для утяжеленного сырья.

Кратность циркуляции ВСГ влияет также на долю испаряющегося сырья и продолжительность контакта сырья с кат-ром.

Хотя р-ции гидрог-за ГОС экзотермичны, процессы ГО топливных фр-й проводят обычно в адиабатическом реакторе без отвода тепла р-ций, поскольку температурный градиент обычно не превышает 10 °С.

В реакторах установок ГО и ГК высококипящих фр-й с повышенным содерж-ем гетеропримесей предусматривается отвод тепла р-ций подачей охлажденного ВСГ через распределительные устр-ва между слоями кат-ра.

Регенерация кат-ра. В процессе экспл. кат-р постепенно теряет свою активность в рез-те закоксовывания и отложения на его поверхности металлов сырья. Для восстановления первоначальной активности кат-р подвергают регенерации окислительным выжигом кокса. В зависимости от состава кат-ра применяют газовоздушный или паровоздушный способ регенерации. Цеолитсодерж. кат-ры ГО и ГК нельзя подвергать паровоздушной регенерации.

Газовоздушную регенерацию обычно проводят смесью инертного газа с воздухом при t до 530 °С. При этом регенерируемый кат-р ускоряет р-ции горения кокса.

Паровоздушную регенерацию проводят смесью, нагретой в печи до t начала выжига кокса. Смесью поступает в реактор, где происходит послойный выжиг кокса, после чего газы сбрасывают в дымовую трубу.

Лекция 33. Технология процессов гидрооблагораживания дистиллятных фракций

Пром. установки ГО нефт. сырья включают блоки: реакторный, сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ, очистки ВСГ от серов-да, стабилизации гид-та, компрессорный. Установки ГК имеют доп. фракционирующую колонну. Установки имеют мн. общего по аппаратурному оформлению и схемам реакторных блоков, различаются по мощн., размерам аппаратов, технол. режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гид-тов.

Установки предварительной ГО бензинов — сырьё КР — различаются также вариантом подачи ВСГ: с циркуляцией или без циркуляции — «на проток». На всех остальных типах установок применяется только циркуляционная схема подачи ВСГ.

Схему подачи ВСГ «на проток» применяют только на комб. установках ГО и КР (со стационарным слоем кат-ра и проводимого под повышенным давл. в-да) прямогонных бензинов с пониженным содерж-ем сернистых соедин. (< 0,1 % мас.). Такая схема предусматривает «жесткую связь» по в-ду между КР и ГО, а весь ВСГ КР под давл. процесса подают в реакторы ГО. Схема удобна в экспл. и более проста по аппаратурному оформлению.

В схеме с циркуляцией ВСГ легко поддерживать постоянное соотношение в-д:сырье. Наличие циркуляционного компрессора позволяет в зависимости от кач-ва кат-ра и сырья, концентрации в-да в ВСГ регулировать требуемую кратность циркуляции ВСГ, дает возможность проводить газоздушную регенерацию кат-ров.

На пром. установках ГО применяют 2 способа *сепарации* ВСГ из газопродуктовой смеси: холодная (низкотемпературная) и горячая (высокотемпературная) (рис. 9.5а, б).

Холодная сепарация ВСГ применяется на установках ГО бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фр-й; заключается в охлаждении газопродуктовой смеси, отходящей из реакторов ГО, сначала в теплообменниках, затем в холодильниках (воздушных и водяных) и выделении ВСГ в сепараторе при низкой t и высоком давл. В СНД выделяют низкомолекулярные углеводные газы.

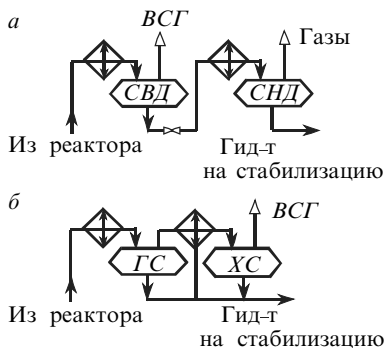


Рис. 9.4. Схемы холодной (а) и горячей (б) separации ВСГ:
 СВД — сепараторы высокого и низкого давл.; ГС и ХС — горячий и холодный сепараторы

Горячую сепарацию ВСГ применяют преим. на установках ГО высококипящих фр-й нефти: ДТ, ВГ и масляных дистиллятов. Газопродуктовую смесь после частичного охлаждения в ТО подают в горячий сепаратор; выделяемые в нем ВСГ и углев-дные газы охлаждают до низкой t в воздушных и водяных холодильниках и далее направляют в холодный сепаратор, где отбирают ВСГ с достаточно высокой концентрацией в-да.

Схема холодной сепарации (а) ВСГ, по ср. с горячей (б), обеспечивает более высокую концентрацию в-да в ВСГ. Осн. достоинством варианта горячей сепарации явл. меньший расход как тепла, так и холода.

Различие в схемах стабилизации гид-тов (отпаркой в. п. при низком давл. или подогретым ВСГ при повышенном, с подогревом низа стабилизационной колонны горячей струей через печь или ребойлером (применительно к ГО масляных дистиллятов — с доп. разгонкой под вакуумом)) обуславливается ФС сырья, ресурсами ВСГ и в. п. и т. д.

На НПЗ применяют след. 2 варианта *регенерации* насыщенного р-ра моноэтаноламина: непосредственно на самой установке гидрооблагораживания либо централизованную регенерацию в общезаводском узле.

Осн. аппаратом установок ГО явл. реактор со стационарным слоем кат-ра.

ГО прямогонных бензиновых фр-й осуществляют на секциях ГО установок КР или комб. установок ЛК-6у.

Для ГО РТ используют специализированные установки типа Л-24-9РТ, а также секции ГО КУ ЛК-6у.

ГО прямогонных дизельных фр-й проводят на установках типа Л-24-6, Л-24-7, ЛЧ-24-7, ЛЧ-24-2000 и секциях ГО КУ ЛК-6у (табл. 9.9).

Принципиальная технол. схема установки ГО ДТ ЛЧ-24-2000 приведена на рис. 9.5. Циркуляционный ВСГ смешивают с сырьем, смесь нагревают в сырьевых ТО и в ТП П-1 до t р-ции и подают в реактор Р-1. После реактора газопродуктовую смесь частично охлаждают в сырьевых ТО (до t 210...230 °С) и направляют в секцию горячей сепарации ВСГ, состоящую из сепараторов С-1 и С-2. ВСГ, выводимый из холодного сепаратора С-2, после очистки МЭА в абсорбере К-2 подают на циркуляцию. Гид-ты горячего и холодного сепараторов смешивают и направляют на стабилизационную колонну К-1, где подачей подогретого в П-1 отдувочно-го ВСГ из очищенного продукта удаляют углев-дные газы и отгон (бензин).

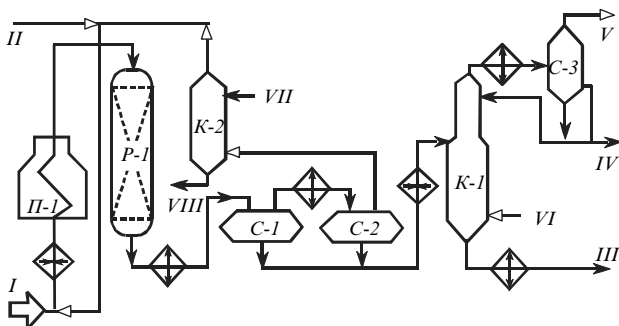


Рис. 9.5. Принципиальная технол. схема установки ГО ДТ ЛЧ-24-2000:
 I — сырье; II — свежий ВСГ; III — гид-т; IV — бензин; V — углев-дный газ
 на очистку; VI — отдувочный ВСГ; VII — регенерированный МЭА; VIII — р-р МЭА
 на регенерацию

Таблица 9.9 — Основные режимные параметры и показатели промышленных установок гидроочистки дизельного топлива

Показатель	Л-24-6	Л-24-7 ЛЧ-24-7	Секция ГО ЛК-6у	ЛЧ-24-2000
Мощн. по сырью, тыс. т/год: проектная фактическая	900 1200...1500	1200 1500...2000	2000 2000	2000 2000
Давл. в реакторе, МПа	2,8...3,7	2,8...4,0	5,2...5,5	5,0
t в реакторе, °С	340...400	340...400	350...400	360...400
Кратность циркуляции ВСГ, м³/м³	250...300	200...350	350...500	250
Объемная скорость сырья, т ⁻¹	3...5	3...5	4,3	4,5
Выход стабильного гид-та, % мас.	95,3	97,0	95,3	97
Содержание серы, % мас.:				
в сырье	0,6...1,6	0,6...1,6	0,6...1,6	0,8
в гид-те	0,1...0,2	0,1...0,2	0,12...0,16	0,15
Расход в-да, % мас.	0,4	0,35	0,42	0,4
Кол-во потоков	1	2	1	1
Тип реактора аксиальный	Биметал.	Футерованный	Биметал.	Биметал.
Тип сепарации	Г	Х	Х	Г
Способ стабилизации	ВСГ	ВСГ	ВП	ВСГ
Наличие секции регенерации МЭА	+	+	—	+

Ниже приводится мат. баланс установок ГО бензина (I), керосина (II), ДТ (III) и вакуумн. дистиллята — сырья КК (IV).

	I	II	III	IV
<i>Взято, %:</i>				
сырье	100,00	100,00	100,00	100,00
в-д 100%-й на р-цию*	0,15	0,25	0,40	0,65
всего	100,15	100,25	100,40	100,65
<i>Получено, %:</i>				
гидроочищенное топливо	99,00	97,90	96,90	86,75
дизельная фр-я	—	—	—	9,2
отгон	—	1,10	1,3	1,3
углев-дный газ	0,65	0,65	0,60	1,5
серов-д	—	0,20	1,2	1,5
потери	0,5	0,4	0,4	0,4
всего	100,15	100,25	100,40	100,65

* Общий расход с учетом потерь на растворение.

Проблема разработки технологии глубокой ГО ДТ.

В последние годы в отеч. НИИ кат-рного профиля и ряде НПЗ осуществляется подготовка и получение ДТ со сверхнизким содерж-ем серы (до 10–50 ppm), удовлетворяющего требованиям Евро-4. В соответствии с принятой Правительством РФ «Концепции развития автомобильной промышленности РФ на период до 2010 г.» предусматривается переход на выпуск автотранспортных средств и МТ на нормы Евро-4 к 2010 г. По технологии эксплуатируемых ныне процессов ГО ДТ эту проблему не удастся решить без разработки спец. кат-ров глубокой ГО даже путем существенного снижения произв-сти реакторов.

Так, ООО «Компания Катахим» разрабатывает кат-р ГГО, позволяющий за счет более глубокого гидрог-за термически устойчивых моно- и полициклических сульфидов сырья осуществить произ-во ДТ с содерж-ем остаточной серы 10...50 ppm. Заслуживает внимания и распространения

технология, испытанная на НПЗ ЗАО «Томар-НК» (Нижекамск) совместной глубокой ГО и ГДП ДТ на кат-рах РК-231 и РК-720 с получением зимних или арктических сортов ДТ со свехнизким содержанием серы.

ГО вакуумных дистиллятов. Вакуумные дистилляты явл. традиционным сырьем для процессов КК и ГК. Качество ВГ определяется глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. ВГ 350...500 °С практич. не содержат МОС и асфальтенов, а их коксумость обычно не превышает 0,2%. С повышением $t_{к.к.}$ до 540...560 °С коксумость возрастает в 4...10 раз, содержание металлов — в 3...4 раза, серы — на 20...45%. Влияние содержащихся в сырье металлов, азотистых соединений и серы проявл. в снижении активности работы катализатора за счет отложения кокса и необратимого отравления металлами.

ГО ВГ 350...500 °С не представляет знач. трудностей и проводится в условиях и на оборуд., аналогичных применяемым для ГО ДТ. При давл. 4...5 МПа, t 360...410 °С и объемной скорости сырья 1...1,5 ч⁻¹ достигается 89...94%-я глубина обессеривания; содержание азота снижается на 20...30%, металлов — на 75...85%, а коксумость — на 65...70%. ГО тяж. дистиллятов деструктивных процессов (коксования, ВБ) обычно проводят в смеси с прягонными дистиллятами в кол-ве до 30%.

Лекция 34. Теоретические основы каталитических процессов гидрокрекинга нефтяного сырья

В совр. нефтеперераб. реализованы след. типы пром. процессов ГК:

I. ГК фр-й

- 1.1. ГК бензиновых фр-й с целью получения легк. изоалкановых углевод., представляющих собой ценное сырье для произв-ва синтет. каучука, ВО добавок к АБ;
- 1.2. SGK бензинов с целью повышения ОЧ, РТ и ДТ с целью понижения их $t_{заст}$;
- 1.3. гидродеар-я прямогонных керосиновых фр-й и газойлей КК с целью снижения содерж-я в них аренов.

II. ГК ВГ

- 2.1. ЛГК ВГ с целью облагораживания сырья КК с одновр. получением дизельных фр-й;
- 2.2. ГК вакуумных дистиллятов с целью получения МТ и основы высокоиндексных масел;

III. ГК нефт. остатков с целью получения МТ, СМ, мало-сернистых КТ и сырья для КК (в связи с отсутствием на НПЗ России ГК нефт. остатков не рассматривается).

Особенности химизма и механизма р-ций ГК. ГК можно рассматривать как совмещенный процесс, в к-ром одновр. осуществляются р-ции как гидрог-за (т. е. разрыв связей С–S, С–N и С–O) и дегидро-гид-я, так и кр-га (т. е. разрыв связи С–С), но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по ср. с исходным сырьем, очищенных от гетероатомов, не содерж. алкенов, но менее ароматизированных, чем при КК.

Рез-ты ГК (мат. баланс и кач-во продуктов) нефт. сырья в сильной степ. определяются св-вами кат-ра: его гидрирующей и к-тной активностями и их соотношением. В зависимости от целевого назначения могут применяться кат-ры с преобладанием либо гидрирующей, либо крекирующей активности. в рез-те будут получаться продукты соотв. ЛГК или ГК.

В основе КП ГК нефт. сырья лежат р-ции:

— гидрог-за ГОС серы, азота, кислорода и гид-я аренов и алкенов (т. е. все те р-ции, к-рые протекают при ГО);

— кр-га алкановых и циклановых углев-дов, деал-я циклических структур и ИЗ образующихся низкомолекулярных алканов.

Р-ции ар-и и поликонденсации до кокса, протекающие при КК, в процессах ГК, проводимых при высоком давл. в-да и пониженных t , сильно заторможены из-за термодинамических ограничений и гид-я коксогенов посредством спилловера в-да.

Гидрог-з СОС, АОС и КОС протекает по механизму так же, как в процессах ГО, и завершается обр-ем серов-да, аммиака, воды и соотв. углев-да.

Гид-е аренов осуществляется последовательным насыщением ароматических колец с возможным сопутствующим разрывом образующихся нафтеновых колец и деал-ем.

ГК высокомолекулярных алканов на кат-рах с высокой к-тной активностью осуществляется по карбений-ионному механизму преим. с разрывом в ср. части с наим. энергией связи С–С. Как и при КК, вначале на метал. центрах кат-ра происходит дегид-е алканов с обр-ем алкенов. Затем алкены на к-тных центрах легко превращаются в карбкатионы и инициируют цепной карбений-ионный процесс. Скорость ГК при этом также возрастает с увеличением ММ алканов. Алканы с третичными углеродными атомами подвергаются кр-гу со знач. большей скоростью, чем n -алканы. Так как распад карбений-ионов с отщеплением фрагментов, содерж. менее 3 атомов углерода, сильно эндотермичен, при ГК почти не образуются метан и этан и высок выход изобутана и изопентанов (больше равновесного). На кат-рах с высокой гидрирующей и умеренной к-тной активностями происходит интенсивное насыщение карбений-ионов, в рез-те образуются алканы с большим числом атомов углерода в молекуле, но менее изомеризованные, чем на кат-рах с высокой к-тностью.

Осн. отличия ГК от КК заключаются в том, что общая конверсия алканов выше в первом процессе, чем во втором. Это обусловлено легкостью обр-я алкенов на гидро-дегидрирующих центрах кат-ров ГК. В рез-те наиб. медленная и энергоемкая стадия цепного механизма — инициирование цепи — при ГК протекает быстрее, чем при КК без в-да. Кат-ры ГК практ. не закоксовываются, т. к. алкены подвергаются

быстрому гид-ю и не успевают вступать в дальнейшие превращения с обр-ем продуктов полимеризации и уплотнения.

Цикланы с длинными алкильными цепями при ГК на кат-рах с высокой к-тной активностью подвергаются ИЗ и распаду цепей, как алканы. Расщепление кольца происходит в небольшой степени. Интенсивно протекают р-ции ИЗ 6-членных в 5-членные цикланы. Бициклические цикланы превращаются преим. в моноциклические с высоким выходом производных циклопентана. На кат-рах с низкой к-тной активностью протекает в осн. гидрог-з — расщепление кольца с послед. насыщением образовавшегося углев-да.

Кат-ры. Ассортимент совр. кат-ров ГК достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса. Обычно они состоят из 3 компонентов: к-тного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего мех. прочность и пористую структуру.

В кач-ве к-тного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые к-ты, входящие в состав кат-ров кр-га: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления к-тности в кат-р иногда вводят галоген.

Гидрирующим компонентом обычно служат те металлы, к-рые входят в состав кат-ров ГО: металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo или W). Для активирования кат-ров ГК используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняет к-тный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Сульфиды и оксиды молибдена и вольфрама с промоторами явл. бифункциональными кат-рами (с п- и р-проводимостями): они активны как в р-циях гид-я–дегид-я (гомол.), так и в гетерол. р-циях гидрог-за ГОС нефт. сырья. Однако катал. активность Mo и W, обуславливаемая их дырочной проводимостью, недостаточна для разрыва углерод-углеродных связей. Поэтому для осуществления р-ций кр-га углевод-ов необходимо наличие к-тного компонента. Следовательно, кат-ры процессов ГК являются, по существу, *min* трифункциональными, а СГК — тетрафункциональными, если учесть

их молекулярно-ситовые св-ва. Если к-тный компонент в кат-рах ГК представлен цеолитсодерж. алюмосиликатом, следует учесть также специфические крекирующие св-ва составляющих к-тного компонента. Так, на алюмосиликате — крупнопористом носителе — в осн. проходят р-ции первичного неглубокого кр-га высокомолекулярных углевод. сырья, в то время как на цеолите — р-ции последующего, более глубокого, кр-га — с ИЗ ср.-молекулярных углевод. Т. о., кат-ры ГК можно отнести к полифункциональным.

Знач. лучшие рез-ты ГК достигаются при использовании кат-ров с высокой к-тной и оптимальной гидрирующей активностями, достоинства к-рых применительно к пром. видам сырья заключаются в следующем:

1. Низок выход алканов C_1-C_3 и особенно метана и этана.
2. Бутановая фр-я содержит 60...80% изобутана.
3. Пентановая и гексановая фр-и на 90...96% состоят из изомеров. Циклоалканы C_5 содержат ок. 90% метилциклопентана. В рез-те легк. бензин (до 85°C), содержит 80...90% алканов, до 5% бензола и 10...20% цикланов, имеет достаточно высокие антидетонационные характеристики: $OЧИМ = 85...88$.
4. Бензины C_7 и выше содержат 40...50% цикланов, 0...20% аренов и явл. исключительно кач-ственным сырьем КР.
5. Керосиновые фр-и ввиду высокого содерж-я изоалканов и низкого — бициклических аренов явл. высококач-венным топливом для РД.

Дизельные фр-и содержат мало аренов и преим. состоят из производных циклопентана и циклогексана, имеют высокие ЦЧ и относительно низкие $t_{заст}$.

Большое значение уделяется в наст. время кат-рам на цеолитной основе. Они обладают высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью. Кроме того, они позволяют проводить процесс иногда без предварительной очистки сырья от АОС. Содержание в сырье до 0,2% азота практ. не влияет на их активность. Повышенная активность кат-ров ГК на основе цеолитов обуславливается более высокой концентрацией активных к-тных центров (бренстедовских) в кристаллической структуре по ср. с аморфными алюмосиликатными компонентами.

В случае перераб. тяж. сырья наиб. опасность для дезактивации кат-ров ГК представляют кроме азотистых оснований асфальтены и пр. вс. содержащиеся в них металлы, такие как Ni и V. Поэтому ГК сырья, содерж. знач. кол-во ГОС и МОС проводят в 2 и более ступени. На I ступени в осн. проходит ГО и неглубокий ГК полициклических аренов (а также деметал.). Кат-ры этой ступени идентичны кат-рам ГО. На II ступени облагороженное сырье перераб. на кат-ре с высокой к-тной и умеренной гидрирующей активностью.

При ГК нефт. остатков исходное сырье целесообразно подвергнуть предварительной деметал. и ГО на серо- и азотостойких кат-рах с высокой металлоемкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностью.

В процессе СГК в кач-ве кат-ров применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул алканов. Дегидро-гидрирующие функции в таких кат-рах выполняют те же металлы и соед-я, что и в процессах ГО.

Осн. параметры процессов ГК. *Температура.* Оптимальный интервал t для процессов ГК — 360...440 °С с постепенным повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности кат-ра. При более низкой t р-ции кр-га протекают с малой скоростью, но благоприятнее ХС продуктов: большее содерж-е цикланов и соотношение изоалкан : n -алкан. Превышение t ограничивается термодинамическими факторами (р-ций гид-я полициклических аренов) и усилением роли р-ций газо- и коксообразования.

Тепловой эффект ГК определяется соотношением р-ций гид-я и расщепления. Обычно отрицательный тепловой эффект расщепления перекрывается положительным тепловым эффектом гид-я. Экзотермический тепловой эффект суммарного процесса тем больше, чем выше глубина ГК. Поэтому при его аппаратурном оформлении обычно предусматривается возможность отвода избыточного тепла из зоны р-ции во избежание перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным кат-ром последний насыпают несколькими слоями так, чтобы между

ними можно было осуществить охлаждение потока (обычно частью холодного ВСГ).

Давление. Установлено, что лимит. стадией суммарного процесса ГК явл. гид-е ненасыщенных соед. сырья, особенно полициклических аренев. Поэтому кат-ры глубокого ГК должны обладать кроме высокой к-тной активности и достаточной гидрирующей активностью. На скорость р-ций гид-я существенное влияние оказывает фазовое состояние (Г+Ж+Т) реакционной смеси, к-рое явл. функцией от давл., t , концентрации в-да, глубины конверсии и ФС исходного сырья. На кат-рах гидрирующего типа с повышением давл. возрастают скорость р-ций и глубина ГК. *Min* приемлемое давл. тем выше, чем менее активен кат-р и чем тяжелее сырье.

На кат-рах с высокой к-тной и низкой гидрирующей активностью скорость ГК сырья зависит от давл. более сложно. При невысоких давл. концентрация в-да на поверхности катра мала и часть его к-тных центров не участвует в ионном цикле в рез-те дезактивации коксом. С др. стороны, при чрезмерном повышении давл. возрастает концентрация в-да не только на метал. (гидрирующих), но и к-тных центрах катра вследствие спилловера в-да, в рез-те тормозится стадия инициирования карбкатионного цикла через обр-е олефинов. Наложение этих 2 факторов может привести к *max* скорости р-ций как функции давл. Бол-во пром. установок ГК работает под давл. 15...17 МПа. ГК прямогонных ЛГ с низким содерж-ем N можно проводить при давл. ок. 7 МПа.

Объемная скорость подачи сырья при ГК из-за предпочтительности проведения процесса при *min t* обычно низка (0,2...0,5 ч⁻¹). При ведении процесса в режиме мягкого ГК она выше (до 1 ч⁻¹). Для повышения конверсии сырья используют рециркуляцию фр-й, выкипающих выше целевого продукта.

Кратность циркуляции ВСГ по отношению к перерабатываемому сырью колеблется в зависимости от назначения процесса в пределах 800...2000 м³/м³.

Расход в-да зависит от назначения процесса, используемого сырья, кат-ра, режима процесса, глубины ГК и др. факторов. Чем легче продукты ГК и тяжелее сырье, тем больше расход в-да и тем выше должно быть соотношение в-д : сырье.

Лекция 35. Технология гидрокрекинга топливных фракций

ГК бензиновых фр-й. Целевое назначение процесса — получение изоалканов C_5-C_6 , ценного сырья для произв-ва синтет. каучуков. В мир. нефтеперераб. процесс не получил широкого распространения (используется ок. 10 установок), но имеет перспективу развития из-за необходимости перераб. низкооктановых рафинатов процессов КР нефтехим. профиля и бензиновых фр-й г. кон-тов. Его значение должно возрасти при принятии ограничений на содерж-е аренов в АБ.

Из многочисленных кат-ров, предложенных для этого процесса, пром. применение получили цеолитсодерж. биметал. кат-ры, стойкие к катал. ядам. В процессе ГК бензиновых фр-й $85...180^\circ C$, проводимого при $t\ 350^\circ C$, давл. 4 МПа и объемной скорости сырья $0,5...1,5\ ч^{-1}$ с рециркуляцией остатка, можно получить 31 % изобутана, 16 изопентанов и 10 изогексанов при незнач. выходе сухого газа (C_1-C_2).

Для комплексной переработки низкооктановых бензинов разработан (во ВНИИ НП) комб. процесс *изориф-га* представляющий собой комбинацию ГК (в начале процесса) и КР продукта ГК после отделения изокомпонентов (фр-и н. к. — $85^\circ C$). Пром. кат-р для стадии ГК (ГКБ-3М) получают введением в суспензию гидроксида алюминия соед. молибдена, затем никеля и цеолита РЗЭУ с содерж-ем натрия менее 0,1 %. Мат. баланс комб. процесса изориф-га, проведенного на реконструированной пром. установке Л-35-11/300, приведен в табл. 9.10.

Недостатком процесса явл. короткий цикл (3...4 мес.) работы секции ГК (в то время как межрегенерационный пробег второй ступени составляет ок. 1 года) и большой выход газа — соотношение изокомпонент : газ примерно равно 1 : 1.

Новые технол. процессы произв-ва АБ с ограниченным содерж-ем бензола и олефинов. В связи с непрерывным ужесточением экологических требований нефтеперераб. России предстоит в ближайшие годы освоить технологию произв-ва экологичного, т. н. реформулированного, АБ с ограниченным содерж-ем бензола (менее 1 %), суммы аренов (25...30 %) и суммы алкенов (менее 6 %).

Таблица 9.10 — Материальный баланс процесса изориформинга

Показатель	Стадия	
	ГО и ГК	Риф-г
Кат-р	ГКБ-ЗМ	КР-104
$t, ^\circ\text{C}$	330...355	480...508
Выход, % мас.:		
топливный газ (фр-я C_1 - C_2)	4,2	
пропан	7,3	
изобутан	10,2	
<i>n</i> -бутан	5,2	
бензин АИ-93,	72,6	
в т.ч.: риф-т	18,3	
изокомпонент (C_5 - C_6)	54,3	

Ал-е бензолсодерж. фр-й риф-тов явл. наиб. эффектив-ным процессом, повышающим экологические характеристики АБ. В разработанном во ВНИИНП процессе ал-ю подвергается головная фр-я (н.к. — 90°C) риф-та, содерж. ок. 25% бензола, а алкилирующим агентом служит этилен-пропилен-бутиленовая фр-я термодеструктивных процессов или КК. Процесс проводится в присутствии цеолитсодерж. ката при t 300...450 $^\circ\text{C}$ и давл. 5 МПа. В рез-те ал-я образуются этилизопропилбутил-бензолы, что позволяет не только снизить содерж-е бензола, но и повысить на 2...8 пунктов ОЧ продукта. За рубежом разработаны и освоены аналогичные процессы: «Кат-стил» фирмы «Луммус» и «Алкимакс» фирмы ЮОП.

Гид-е бензолсодерж. фр-й риф-тов осуществляют на платиновых кат-рах с обр-ем циклогексана, имеющего ОЧИМ 110, т.е. несколько > по ср. с бензолом (90 пунктов). При гид-и фр-й н.к. — 90°C риф-та при t 200...350 $^\circ\text{C}$, при давл. 3 МПа, объемной скорости 1,5 ч^{-1} и соотношении H_2 : сырье 1000 нл/л достигают глубокого гид-я до остаточного содерж-я бензола < 0,1% мас. без ИЗ циклогексана в метилцикло-гексан.

Смешение гидрированной фр-и н.к. — 90°C с тяж. компонентом риф-та (90...180 $^\circ\text{C}$) позволяет получить бензин без потери ОЧ с *min* содерж-ем бензола. Аналогичный про-

цесс гид-я бензолсодерж. фр-й разработан фирмой «Лумбус» («Синсат»).

Этерификацию головной фр-и бензинов (н.к. — 120 °С) КК метанолом осуществляют с целью снижения содержания алкенов в товарных АБ. Процесс проводят с использованием в кач-ве кат-ра катионообменной смолы КИ-23 (как и в процессе произв-ва МТБЭ) при t 70 °С, давл. 0,2 МПа, объемной скорости 1,0 ч⁻¹ и соотношении бензин : метанол 80 : 20. При этом ОЧ продукта возрастает на 7...8 пунктов, выход бензина на — 7% мас. Несколько аналогичных процессов разработано за рубежом, в частности «Этерол» фирмой «Бритиш Петролеум».

Процессы СГК топливных фр-й. Предназначены для улучшения эксплуатационных, пр. вс. низкотемпературных св-в МТ и масел. Снижение их $t_{заст}$ достигается селективным расщеплением *n*-алканов, содержащихся в перераб. сырье.

Селективности катал. действия в процессах СГК достигают применением спец. кат-ров на основе модифицированных высококремнеземных цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым св-вом. Кат-ры СГК имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5...0,55 нм, доступными для проникновения и реагирования там только молекулам *n*-алканов. Для гид-я образующихся продуктов кр-га в цеолит вводят обычные гидрирующие компоненты (металлы VIII и VI групп).

СГК, называемый и ГДП, проводят на почти аналогичных по аппаратурному оформлению и технол. режимам процессам ГО установках.

В табл. 9.11 приведены рез-ты ГДП на кат-ре СГК-1 керосиновых и дизельных фр-й. Видно, что кат-р характ-ся высокой селективностью и активностью в расщеплении *n*-алканов.

Во ВНИИ НП разработан также бифункциональный кат-р БФК, обеспечивающий одновр. ГО и ГДП парафинистых и сернистых топливных дистиллятов и получение в одну стадию РТ и ДТ с требуемой $t_{заст}$ и серы. В процессе одновр. ГДП и ГО дизельных фр-й зап.-сиб. нефтей на кат-ре БФК можно получать арктические или зимние сорта ДТ с выходом 74...85%.

Таблица 9.11 — Характеристики процесса гидропарафинизации различных фракций на катализаторе СГК-1

Показатель	ЛГ КК		ЛГ КК		Прямогонная фр-я ДТ	
	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье
t процесса, °С	—	315	—	320	—	320
Пределы выкипания, °С	166...282	165...284	160...323	160...314	195...359	166...348
Содержание n -алканов, %	21	0	8,1	1,1	1,7	3
Выход, % мас:						
газ	—	1,2	—	4,2	—	9,4
целевая фр-я	—	74,2	—	86,5	—	83,8
t , °С:						
начала кристаллизации	—36	-60	-3	-60	—	—
застывания	—	—	—	—	-12	-50

На установке Л-24-7 ОАО «Уфанефтехим» внедрен процесс КГДП прямогонной дизельной фр-и товарной зап.-сиб. нефти на смеси кат-ров: ГО ГО-168Ш (ОАО «Омскнефтеоргсинтез») и ГДП ГКД-5н (Новокуйбышевской кат-рной фабрики), предварительно обработанных дисульфидами и анилином. При t 350...360 °С, давл. 3,5 МПа, объемной скорости 2,25...2,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ 800 м³/м³ из сырья с содерж-ем серы 0,7...0,9% мас. и $t_{заст}$ от -17 до -20 °С получен стабильный гид-т с $t_{заст}$ -35 °С.

КГДП используют и для произв-ва низкозастывающих масел из масляных фр-й и их рафинатов. Процесс проводят при t 300...430 °С, давл. 2...10 МПа, объемной скорости сырья 0,5...2 ч⁻¹ Выход масел составляет 80...87%. По кач-ву гидродепарафинизат близок к маслам, получаемым низкотемпературной ДП растворителями, а $t_{заст}$ масел может быть понижена с +6 °С до (40...50) °С.

ВНИИНефтехим разработал эффективный комб. процесс КР и СГК, т.н. *селектоформинг*. Процесс заключается в ГДП риф-та или его рафината на кат-ре СГК при след. условиях: t ок. 360 °С, давл. 3 МПа, объемная скорость 1,0 ч⁻¹ и кратность циркуляции ВСГ 1000 м³/м³. В рез-те СГК *n*-алканов C₇-C₉ ОЧ бензина возрастает на 10...15 пунктов.

Гидродеар-я керосиновых фр-й. Гидродеар-я — КП обратного действия по отношению к КР, к-рый предназначен для получения из керосиновых фр-й (преим. прямогонных) высококач-венных РТ с ограниченным содерж-ем аренов (напр., менее 10% у Т-6). Содержание последних в прямогонных керосиновых фр-ях в зависимости от происхождения нефти составляет 14...35%, а в ЛГ КК — до 70%. ГДА сырья достигается катал. гид-ем аренов в соотв. цикланы. При этом у РТ улучшаются такие показатели, как высота не-коптящего пламени, люминометрическое число, склонность к нагарообр-ю и др.

Для р-ций гид-я термодинамически более благоприятны повышенное давл. и низкая t . Бол-во пром. процессов гидродеар-ии РТ осуществляют в сравнительно мягких условиях: при t 200...350 °С и давл. 5...10 МПа. В зависимости от содер-ж-я гетеропримесей в сырье и стойкости кат-ра к ядам процессы проводят в 1 или 2 ступени.

В двухступенчатых установках на первой ступени осуществляют глубокий гидрог-з сернистых и азотистых соед. сырья на типичных кат-рах ГО, а на второй ступени — гид-аренов на активных гидрирующих кат-рах, напр. на платиноцеолитсодержащем. Последний позволяет перерабатывать без предварительной ГО сырье с содержанием серы < 0,2% и азота < 0,001%. Технологическое оформление одноступенчатого варианта близко к типовым процессам ГО РТ (типа Л-24-9РТ и секций ГО РТ комб. установок ЛК-6у). В 2-ступенчатом процессе предусмотрена стадия предварительной ГО с промежуточной очисткой ВСГ от серов-да и аммиака.

В табл. 9.12 приведены осн. показатели отчет. процессов гидродеар-и РТ.

Таблица 9.12 — Показатели отечественных процессов гидродеароматизации реактивного топлива

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс		
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт*	
Характеристика сырья и продуктов							
Плотн., кг/м ³	784	784	818	815	855,4	840,7	
Пределы выкипания, °С:	н. к.	135	139	161	165	187	195
	к. к.	228	224	273	271	313	309
Содержание, %:	ароматических угле-дов	22,5	14,0	16,0	6,7	20,5	9,0
		0,07	0,001	0,045	0,001	0,09	0,001
Высота некопящего пламени, мм	24	29	22	27	29	25	
Показатели процесса							
Общее давл., МПа	4,0		4,0		5,0/5,0		
t, °С:	280		280		260/300		
	340		340		300/360		

Продолжение табл. 9.12

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс	
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт*
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	500...800		750...800		500/1000	
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	4		2..3		2..3	
Мат. баланс						
Поступило, %:						
сырья	100,0		100,0		100,0	
в-да	0,55		0,60		0,95	
Итого	100,55		100,60		100,95	
Получено, %:						
стабильного топлива	95,00		94,00		93,20	
бензина	3,05		4,35		4,20	
углев-дного газа	1,20		1,15		1,49	
серов-да	0,30		0,10		0,06	
Итого:	100,55		100,60		100,95	

* В числителе даны показатели I ступени, в знаменателе — II ступени.

Лекция 36. Технология гидрокрекинга вакуумного газойля

ЛГК ВГ. В связи с устойчивой тенденцией опережающего роста потребности в ДТ по ср. с АБ за рубежом с 1980 г. была начата пром. реализация установок ЛГК вакуумных дистиллятов, позволяющих получать одновр. с малосернистым сырьем для КК знач. кол-ва ДТ. Внедрение процессов ЛГК вначале осуществлялось реконструкцией эксплуатируемых ранее установок ГО сырья КК, затем строительством специально запроектированных новых установок.

Преимущества процесса ЛГК над ГО:

- высокая технол. гибкость, позволяющая в зависимости от конъюнктуры спроса на МТ легко изменять (регулировать) соотношение ДТ : бензин в режиме *max* превращения в ДТ или глубокой ГО для получения *max* кол-ва сырья КК;
- за счет получения ДТ при ЛГК соотв. разгружается мощн. установки КК, что позволяет вовлечь в переработку др. источники сырья.

Отеч. одностадийный процесс ЛГК ВГ 350...500 °С проводят на кат-ре АНМЦ при давл. 8 МПа, t 420...450 °С, объемной скорости сырья 1,0...1,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ ок. 1200 м³/м³.

При перераб. сырья с повышенным содержанием металлов процесс ЛГК проводят в 1 или 2 ступени в многослойном реакторе с использованием 3 типов кат-ров: широкопористого для гидродеметал. (Т-13), с высокой гидрообессеривающей активностью (ГО-116) и цеолитсодерж. для ГК (ГК-35). В процессе ЛГК ВГ можно получить до 60% летнего ДТ с содержанием серы 0,1% и $t_{заст}$ — 15 °С (табл. 9.13).

Недостатком одностадийного процесса ЛГК явл. короткий цикл работы (3...4 мес.). Разработанный во ВНИИ НП след. вариант процесса — 2-ступенчатый ЛГК с межрегенерационным циклом 11 мес. — рекомендован для комбинирования с установкой КК типа Г-43-107у.

Таблица 9.13 — Показатели процессов
легкого гидрокрекинга

Показатель	ВНИИ НП		ЮОП
	Одностадийный	Двухстадийный	
Давл., МПа	5	5	До 7
t , °С:			
I стадия	420..450	350...380	441...468
II стадия	—	380...420	—
Поступило, %:			
сырье	100	100	—
в-д	0,9	1,1	—
Всего	100,9	101,1	—
Получено, %:			
серов-д+аммиак	1,6	1,6	—
углев-дные газы	2,5	2,4	—
бензин	1,8	1,5	2
легк. ДТ	34,2	43,4	24,7*
сырье для КК	59,8	51,2	69,2
потери	1,0	1,0	—
Всего	100,9	101,1	—

* Фр-я 166...343 °С.

ГГК вакуумн. дистиллята при 15 МПа. ГК явл. эффективным и исключительно гибким КП, позволяющим комплексно решить проблему ГКВД с получением широкого ассортимента МТ в соответствии с совр. требованиями и потребностями в тех или иных топливах.

За рубежом (особенно на НПЗ США, Зап. Европы и Японии) получили широкое развитие процессы ГКВД при давл. 15...17 МПа, направленные на получение бензина (разработанные 4 фирмами: ЮОП, ФИН, «Шелл» и «Юнион Ойл»). Оценка экон. эффективности процесса ГКВД в нашей стране свидетельствует о целесообразности реализации этого процесса с получением преим. ДТ при давл. 10...12 МПа и РТ при давл. 15 МПа. Технология 2-х отеч. модификаций — 1- и 2-ступенчатых процессов ГКВД (соотв. процессы 68-2к и 68-3к) — разработана во ВНИИ НП. Одноступенчатый процесс ГКВД реализован на нескольких НПЗ России применительно к переработке ВГ 350..500 °С с содержанием металлов не более 2 млн⁻¹.

1-ступенчатый процесс ГКВД проводят в многослойном (до 5 слоев) реакторе с несколькими типами кат-ров. Для того чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25 °С, между отдельными слоями кат-ра предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ (квенчинг) и установлены контактно-распределительные устр-ва, обеспечивающие тепло- и массообмен между газом и реагирующим потоком и равномерное распределение газожидкостного потока над слоем кат-ра. Верхняя часть реактора оборудована гасителями кинетической энергии потока, сетчатыми коробками и фильтрами для улавливания продуктов коррозии.

На рис. 9.7 приведена принципиальная технол. схема 1 из 2 параллельно работающих секций установки одноступенчатого ГКВД 68-2к (произв-стью 1 млн т/год по дизельному варианту или 0,63 млн т/год при получении РТ).

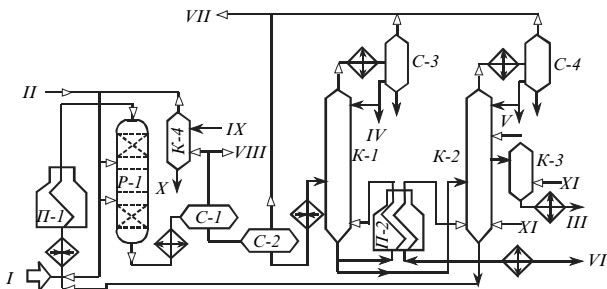


Рис. 9.7. Принципиальная технол. схема установки одноступенчатого ГКВД: I — сырье; II — ВСГ; III — ДТ; IV — легк. бензин; V — тяж. бензин; VI — ТГ; VII — углеводные газы на ГФУ; VIII — газы отдува; IX — регенерированный р-р МЭА; X — р-р МЭА на регенерацию; XI — ВП

Сырье (350...500 °С) и рециркулируемый ГК-остаток смешивают с ВСГ, нагревают сначала в теплообменниках, затем в печи П-1 до t р-ции и подают в реакторы Р-1 (Р-2 и т.д.). Реакционную смесь охлаждают в сырьевых ТО, далее в воздушных холодильниках и с t 45...55 °С направляют в сепаратор высокого давл. С-1, где происходит разделение на ВСГ и нестабильный гид-т. ВСГ после очистки от H_2S в абсорбере К-4 компрессором подают на циркуляцию.

Нестабильный гид-т через редукционный клапан направляют в сепаратор низкого давл. С-2, где выделяют часть углев-дных газов, а жидкий поток подают через ТО в стабилизационную колонну К-1 для отгонки углев-дных газов и легк. бензина.

Стабильный гид-т далее разделяют в атмосферной колонне К-2 на тяж. бензин, ДТ (через отпарную колонну К-3) и фр-ю $>360^{\circ}\text{C}$, часть к-рой может служить как рециркулят, а балансовое кол-во — как сырье для пиролиза, основа СМ и т. д.

В табл. 9.14 представлен мат. баланс 1- и 2-ступенчатого ГКВД с рециркуляцией ГКО (режим процесса: давл. 15 МПа, t 405...410 $^{\circ}\text{C}$, объемная скорость сырья 0,7 ч^{-1} , кратность циркуляции ВСГ 1500 $\text{м}^3/\text{м}^3$).

Сравнительные показатели по выходу продуктов на отеч. и зарубежных установках ГКВД приведены в табл. 8.22.

Недостатками процессов ГК явл. их большая металлоемкость, большие кап. и экспл. затраты, высокая стоимость в-дной установки и самого в-да.

ГК высоковязкого масляного сырья. В последние годы все большее применение находят процессы ГК высоковязких масляных дистиллятов и деасфальтизаторов с целью получения высокоиндексных базовых масел. Глубокое гид-е масляного сырья позволяет повысить индекс вязкости от 50..75 до 95..130 пунктов, снизить содерж-е серы с $\approx 2,0$ до 0,1 % и ниже, почти на порядок уменьшить коксуемость и снизить $t_{\text{заст}}$. Подбирая технол. режим и кат-р ГК, можно получать масла с высоким индексом вязкости практ. из любых нефтей.

Масла ГК представляют собой высококач-венную основу товарных многофункциональных (всесезонных) моторных масел, а также ряда энергетических (напр., турбинных) и промышленных (напр., трансмиссионных) масел. В маслах ГК нет естественных ингибиторов окисления, поскольку в жестких условиях процесса они подвергаются хим. превращениям. Поэтому в масла ГК вводят антиокислительные присадки. Выход и кач-во масел зависят от условий ГК, типа кат-ра и природы сырья. Выход гидрокрекированного масла обычно не превышает 70 % мас., а масла с индексом вязкости выше 110 составляет 40...60 % мас.

Таблица 9.14 — Характеристики процессов получения топливных дистиллятов при 1- и 2-ступенчатом процессах ГКВД

Показатель	Целевое топливо	
	Дизельное	Реактивное
Сырье:		
плотн., г/см ³	0,905/0,909*	0,894/0,909*
н.к. — к.к.	282..494/350..500	250..463/350..550
Содержание:		
сера, % мас.	2,75/2,55*	1,8/2,55*
азот, ppm	940/695*	1000/695
Выход, % на сырье:		
H ₂ S	3,03/2,20	2,03/2,20
C ₁ +C ₂	0,40/0,58	1,47/0,60
C ₃ +C ₄	0,79/3,40	4,10/3,77
легк. бензин	1,28/7,48	9,10/14,09
тяж. бензин	8,53**/12,44	13,50/16,92
РТ	—	73,33/60,52
ДТ	88,03/75,36	—
Итого	102,06/101,46	103,53/103,10
Расход в-да, м ³ /т	231/282	211/341
РТ: плотн., г/см ³	—	0,788/0,795
<i>t</i> _{заст} , °С	—	-55/-60
высота некопящего пламени, мм	—	27/25
ДТ: плотн., г/см ³	0,842/0,820	—
ЦЧ	54/58	—
<i>t</i> _{заст} , °С	-18/-30	—
содерж-е серы, ppm	100/10	—

* Данные для газойля с *t* кипения 10% — 403 °С.

** Широкая бензиновая фр-я.

Для увеличения выхода целевых продуктов ГК часто осуществляют в две стадии. На первой стадии (при *t* 420...440 °С и давл. 20...25 МПа) на АНМ кат-ре проводят ГО и гид-е полициклических соед. Во второй стадии (при *t* 320...350 °С и давл. 7...10 МПа) на бифункциональных кат-рах осуществляют ГИЗ *n*-алканов. Так как изоалканы застывают при знач. более низкой *t*, чем *n*-алканы, при ГИЗ понижается *t*_{заст} масляных фр-й и исключается операция ДП растворителями.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Лекция 37. Краткая характеристика и классификация НПЗ

НПЗ представляет собой совокупность осн. нефтетехнол. процессов (установок, цехов, блоков), а также вспомогательных и обслуживающих служб, обеспечивающих нормальное функционирование пром. предприятия (товарно-сырьевые, ремонтно-мех. цеха, цеха КИПиА, паро-, водо- и электро-снабжения, цеховые и заводские лаборатории, транспортные, пожаро- и газоспасательные подразделения, медпункты, столовые, диспетчерская, дирекция, отделы кадров, финансов, снабжения, бухгалтерия и т. д.). Целевое назначение НПЗ — произ-во в требуемых объеме и ассортименте высококачественных нефтепр-тов и сырья для нефтехимии (в последние годы — и товаров народного потребления).

Совр. нефтеперерабатывающие предприятия характ-ся большой мощн. как НПЗ (исчисляемой миллионами тонн в год), так и составляющих их технол. процессов. В этой связи на НПЗ исключительно высоки требования к уровню автоматизации технол. процессов, надежности и безопасности оборуд. и технологии, квалификации обслуживающего персонала.

Мощн. НПЗ зависит пр. вс. от потребности в тех или иных нефтепр-тах экон. района их потребления, наличия ресурсов сырья и энергии, дальности транспортных перевозок и близости соседних аналогичных предприятий.

Крупные предприятия экономически эффективнее, чем мелкие. На крупных НПЗ имеются благоприятные предпосылки для сооружения мощных высокоавтоматизированных технол. установок и комб. произв-в на базе крупнотоннаж-

ных аппаратов и оборуд. для более эффективного использования сырьевых, водных и земельных ресурсов и знач. снижения удельных кап. и экспл. затрат. Но при чрезмерной концентрации нефтеперераб. (и нефтехим.) предприятий пропорционально росту мощн. возрастает радиус перевозок, увеличивается продолжительность строительства, ухудшается экологическая ситуация внутри и вокруг НПЗ.

Отличительной особенностью НПЗ явл. получение разнообразной продукции из одного исходного нефт. сырья. Ассортимент нефтепр-тов НПЗ исчисляется обычно сотнями наименований. Характерно, что в бол-ве технол. процессов производят преим. только компоненты или полупродукты. Конечные товарные нефтепр-ты получают, как правило, путем компаундирования нескольких компонентов, производимых на данном НПЗ, а также добавок и присадок. Это обуславливает необходимость иметь в составе НПЗ разнообразный набор технол. процессов с исключительно сложной взаимосвязью по сырьевым, продуктовым и энергетическим потокам.

По ассортименту выпускаемых нефтепр-тов НПЗ делятся на группы:

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

Среди перечисленных выше нефтеперерабатывающих предприятий наиб. распространение имеют НПЗ топливного профиля, поскольку по объемам потребления и произв-ва МТ знач. превосходят как смазочные масла, так и продукцию нефтехим. синтеза. Естественно, комплексная перераб. нефт. сырья (т. е. топливно-масляно-нефтехим.) экономически более эффективна по ср. с узкоспециализированной.

Наряду с мощн. и ассортиментом нефтепр-тов, важным показателем НПЗ явл. *ГПН*.

ГПН — показатель, характеризующий эффективность использования сырья. По величине *ГПН* можно косвенно судить о насыщенности НПЗ вторичными процессами и структуре выпуска нефтепр-тов. Разумеется, НПЗ с высокой долей

вторичных процессов располагает большей возможностью для произв-ва из каждой тонны сырья большего кол-ва более ценных, чем нефт. остаток, нефтепр-тов и, следовательно, для более углубленной переработки нефти.

В мир. нефтеперераб. до сих пор нет общепринятого и однозначного определения этого показателя. В отеч. нефтеперераб. под ГПН подразумевается суммарный выход в % на нефть всех нефтепр-тов, кроме непревращенного остатка, используемого в кач-ве КТ:

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

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

Понятие ГПН, выраженное в виде вышеприведенного урния, несколько условно, т. к. выход непревращенного остатка, в т. ч. КТ, зависит не только от технологии нефтеперераб., но и, с одной стороны, от кач-ва нефти и, с др. — как будет использоваться нефт. остаток: как КТ или как сырье для ПБ, как нефт. пек, СТ или ГТТ и т. д. Так, даже при неглубокой перераб. путем только АП легк. марковской нефти, содерж. 95,7% суммы светлых, ГПН составит более 90%, в то время как при УГП до гудрона арланской нефти с содерж-ем суммы светлых 43% этот показатель составит менее 70%.

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

По признаку концентрирования остатка удобно классифицировать НПЗ на 4 типа:

- 1) НПЗ НГП;
- 2) НПЗ УПН;
- 3) НПЗ ГПН;
- 4) НПЗ БОП.

Об эффективности использования перерабатываемой нефти на НПЗ разл. типов можно судить по данным, приведенным в табл. 10.1.

Таблица 10.1 — Связь между типом НПЗ и эффективностью использования нефти

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

Кач-во перерабатываемого нефт. сырья оказывает существенное влияние на технол. структуру и технико-экон. показатели НПЗ. Легче и выгоднее перерабатывать малосернистые и легк. нефти с высоким потенциальным содержанием светлых, чем сернистые и высокосернистые, особенно с высоким содержанием САВ, переработка к-рых требует большей насыщенности НПЗ процессами облагораживания. Завышенные затраты на переработку низкосортных нефтей должны компенсироваться заниженными ценами на них.

Одним из важных показателей НПЗ явл. также *соотношение ДТ : Б*. На НПЗ НГП это соотношение не поддается регулированию и обуславливается потенциальным содержанием таких фр-й в перерабатываемой нефти. На НПЗ УГП или ГПН потребное соотношение ДТ : Б регулируется включением в состав завода вторичных процессов, обеспечивающих выпуск компонентов АБ и ДТ в соотв. пропорциях. Так, НПЗ преим. бензинопроизводящего профиля комплектуется, как правило, процессами КК и ал-я. Для преобладающего выпуска ДТ в состав НПЗ обычно включают процесс ГК.

Наиб. важные показателем структуры НПЗ явл. набор технол. процессов, к-рый должен обеспечить оптимальную ГПН и выпуск заводом заданного ассортимента нефтепр-тов высокого кач-ва с *min* кап. и экпл. затратами. Каждый из

выбранных технол. процессов, их оборудование, уровень автоматизации и экологической безопасности должны соответствовать новейшим достижениям науки и техники. При минимизации кап. и экспл. затрат наиб. знач. эффект достигается, когда в проекте предусматривается строительство НПЗ на базе крупнотоннажных технол. процессов и комб. установок. При комбинировании нескольких технол. процессов в единую централизованно управляемую установку в сочетании с укрупнением достигают:

- экономии кап. вложений в рез-те сокращения резервуарных парков, трубопроводов, технол. коммуникаций и инженерных сетей, более компактного расположения оборуд. и аппаратов, объединения насосных, компрессорных, операторных, киповских и др. помещений и тем самым увеличения плотн. застройки;
- экономии экспл. затрат в рез-те снижения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды за счет объединения стадий фракционирования, теплообмена, исключения повторных операций нагрева и охлаждения, увеличения степ. утилизации тепла отходящих потоков и др., а также в рез-те сокращения численности обслуживающего персонала (т. е. повышения произ-сти труда) за счет централизации управления, более высокого уровня автоматизации и механизации и т. д.;
- снижения потерь нефтепр-тов и кол-ва стоков и, следовательно, кол-ва вредных выбросов в окружающую среду.

Считается, что на НПЗ ср. мощн. (5...7 млн т/год) каждый процесс должен быть представлен одной технол. установкой. Однако при такой технол. структуре НПЗ связи между процессами становятся весьма жесткими, резко повышаются требования к надежности оборудования, системе контроля и автоматизации, сроку службы катализаторов. В совр. практике проектирования и строительства НПЗ большой мощн. (10...15 млн т/год) предпочтение отдают двухпоточной схеме перераб. нефти, когда каждый процесс представлен двумя одноименными технол. установками. При этом процесс, для к-рого ресурсы сырья ограничены при данной мощн. НПЗ, может быть представлен одной технол. установкой (алк-е, коксование, ВБ, произ-во серы и др.).

Исходя из принятой оптимальной мощн. НПЗ топливно-го профиля, равной 12 млн т/год, на основании технико-экон. расчетов и опыта экспл. совр. отеч. и зарубежных заводов принята оптимальной мощн. головной установки АВТ, равная 6 млн т/год.

Наиб. часто комбинируют след. процессы: ЭЛОУ-АВТ (АТ), ГО бензина — КР, ГО ВГ — КК — газоразделение, сероочистка газов — произ-во серы; ВП — ГО — КК — газофракционирование и др.

В отеч. нефтеперераб. разработаны след. модели комб. установок (табл. 9.2):

- 1) НПП нефти ЛК-6у — произв-стью 6 млн т/год;
- 2) УПН ГК-3 — произв-стью 3 млн т/год;
- 3) перераб. ВГ Г-43-107 — произв-стью 2 млн т/год;
- 4) перераб. мазута КТ-1, включающая в свой состав комб. установку Г-43-107 и секции ВП мазута и ВБ гудрона;
- 5) перераб. мазута КТ-1у, отличающаяся от КТ-1 использованием процесса ЛГК вместо ГО ВГ;
- 6) перераб. мазута КТ-2, к-рая отличается от КТ-1у использованием вместо обычной ВП ГВП с отбором фр-и 350...540 °С (и отсутствием процесса ВБ).

Модели 1—4 внедрены на ряде НПЗ страны и показали выс. эффек-ть. Так, по ср. с набором отдельно стоящих установок, на комб. установке КТ-1 кап. и экспл. затраты ниже соотв. на 36 и 40 %, площадь застройки меньше в 3 раза, а произв-сть труда выше в 2,5 раза.

С использованием высокопроизводительных комб. установок, а именно ЛК-6у и КТ-1, были в последние годы сооружены и пущены в экспл. высокоэффективные НПЗ нового поколения в г. Павлодаре, Чимкенте, Лисичанске и Чарджоу, на к-рых осуществляется УПН. В их состав, кроме ЛК-6у и КТ-1, дополнительно входят такие процессы, как ал-ие, коксование, произ-во в-да, серы, битума и т. д. Тенденция к укрупнению единичной мощн. и комбинированию нескольких процессов характерна не только для нефтеперерабатывающей пром-сти. Она явл. генеральной линией развития и др. отраслей пром-сти, таких как нефтехим., химическая, металлургия и др.

Таблица 10.2 — **Набор технологических процессов, входящих в состав отечественных комбинированных установок**

Технологический процесс	ЛК-6у	ГК-3	Г-43-107	КТ-1	КТ-1у	КТ-2
ЭЛОУ-АТ	+	—	—	—	—	—
ЭЛОУ-АВТ	—	+	—	—	—	—
ВП мазута	—	—	—	+	+	—
ГВП мазута	—	—	—	—	—	+
ВПБ	—	+	—	—	—	—
ГО бензина	+	+	—	—	—	—
ГО керосина	+	—	—	—	—	—
ГО ДТ	+	—	—	—	—	—
ГО ВГ	—	—	+	+	—	—
ЛГК ВГ	—	—	—	—	+	+
КР бензина	+	—	—	—	—	—
КК ВГ	—	+	+	+	+	+
Газофракционирование	+	+	+	+	+	+
ВБ гудрона	—	+	—	+	+	—

Современное состояние технологии ГПН остатков в МТ

Наиб. трудность в нефтеперераб. представляет квалифицированная переработка гудронов (остатков вакуумной, а в последние годы — ГВП) с высоким содержанием САВ, металлов и гетеросоединений, требующая знач. кап. и экспл. затрат. В этой связи на ряде НПЗ страны и за рубежом часто ограничиваются неглубокой перераб. гудронов с получением таких нетопливных нефтепр-тов, как битум, нефт. пек и КТ.

Из процессов глубокой хим. перераб. гудронов, основанных на удалении избытка углерода, в мир. практике наиб. распространение получили следующие:

- 1) ЗК, предназначенное для произв-ва кускового нефт. кокса, используемого как углеродистое сырье для послед. изготовления анодов, графитированных электродов для

черной и цветной металлургии, а также низкокач-венных дистил. фр-й МТ и углев-дных газов;

- 2) ТКК, т.н. непрерывный процесс коксования в кипящем слое (за рубежом — флюид-кокинг, целевым назначением к-рого явл. получение дистил. фр-й, газов и побочного порошкообразного кокса, используемого как малоценное энергетическое топливо;
- 3) комб. процесс ТКК с послед. парокислородной (воздушной) газификацией порошкообразного кокса (процесс «Флексикокинг» с получением кроме дистиллятов синтез-газов;
- 4) процессы КК или ГК нефт. остатков после их предварительной ДА и деметал. посредством след. некатал. процессов:
 - сольвентной ДА и деметал. (процесс «Демекс» фирмы ЮОП, «Розе» фирмы «Керр-Макги» и др.) с получением деасфальтизатов с низкой коксуемостью и пониженным содерж-ем металлов и трудноутилизируемого остатка — асфальтита; они характ-ся высокой энергоемкостью, повышенными кап. и экспл. затратами;
 - процессы ТАДД (процессы АРТ в США, в Японии НОТ и ККИ, АКО, ЗД и др.) с получением обогащенного сырья для послед. катал. перераб.;
 - высокотемпературные процессы парокислородной газификации ТНО с получением энергетических или технол. газов, пригодных для синтеза МТ, ПВ, аммиака, метанола и др. Эти процессы характ-ся исключительно высокими кап. и экспл. затратами.

Перечисленные выше процессы, за исключением ЗК коксования, не предусматриваются в гос. программах строительства и развития нефтеперераб. России на ближайшую перспективу. В то же время на мн. НПЗ страны осуществляется строительство бесперспективного процесса ВБ. Надо отметить, что в этом процессе не происходит удаление избыточного углерода гудрона, осуществляется лишь незнач. снижение вязкости остатка, что позволяет несколько уменьшить расход дистил. разбавителя при получении КТ.

Для безостаточной перераб. ТНО в МТ наиб. приемлемы термоконтактные процессы, осуществляемые при повышенных t крекинга и малом времени контакта на поверхности

дешевого прир. адсорбента в реакторах нового поколения и регенераторах-котлах с получением дистил. полупродуктов, направляемых на облагораживание и катал. перераб. (так же, как АРТ, 3Д).

С. А. Ахметовым и профессором Ж. Ф. Галимовым разрабатываются технол. и конструктивные основы перспективного термоадсорбц. процесса безостаточной перераб. ТНО ЭТКК*. Сущность этого технически легко реализуемого процесса состоит в его высокой интенсивности, достигаемой в условиях кратковременности (доли секунды) контакта тонкодиспергированного нефт. сырья с дешевым прир. адсорбентом при t 510...530 °С в реакторе циклонного типа с послед. окислительной регенерацией закоксованного адсорбента. В реакторе осуществляется легк. (экспресс) конверсия, деметал. и частичная декарбонизация без чрезмерного крекингования сырья с обр-ем преим. газойлевого дистиллята, направляемого для послед. катал. перераб. в МТ (процессами КК или ГК). Предлагаемый процесс позволяет осуществлять безостаточную экобезопасную перераб. любого ТНО или битуминозных нефтей без ограничения требований к их кач-ву по коксуемости, сернистости и металлосодержанию.

В кач-ве контактного адсорбента, на к-ром сорбируются металлы ТНО (никель, ванадий и др.), применяются пылевидные и порошкообразные прир. рудные и нерудные мат-лы и отходы их переработки (железорудный концентрат, огарок обжига колчедана, горелая порода, каолин), а также отработанный катализатор крекинга. Часть отработанного контакта непрерывно выводится из системы его циркуляции между реактором и регенератором.

Технол. режим процесса ЭТКК мазута следующий:

В реакторе:

t	510...520 °С;
время контакта	0,05...0,1 с;
кратность циркуляции адсорбента	7...15 кг/кг;

В регенераторе:

t	650...750 °С
-----	--------------

* Известия вузов. Нефть и газ. — 2003. — № 3. — С. 129.

Примерный мат. баланс ЭТКК при переработке 47% ма-
зута зап.-сиб. нефти (в % мас.):

Сухой газ + H ₂ S	1,5
Газ C ₃ -C ₄	4
Бензин (н. к. — 195 °С)	6,5
ЛГ (195...350 °С)	12
ТГ (>350 °С)	67,5
Кокс	8
Потери	0,5

Лекция 38. Основные принципы углубления переработки нефти и блок-схемы НПЗ топливного профиля

НПЗ НГП характ-ся наиб. простой технол. структурой, низкими кап. и экспл. затратами по ср. с НПЗ УГП или ГПН. Осн. недостаток НПЗ НГП — большой удельный расход ценного и дефицитного нефт. сырья и ограниченный ассортимент нефтепр-тов. Наиб. типичный нефтепр. такого типа НПЗ — КТ, ДТ, АБ (при необходимости печное топливо), сухой и сжиженные газы. Глубина отбора МТ ограничивается потенциальным содерж-ем их в исходной нефти. Строительство НПЗ НГП могут позволить себе лишь страны, располагающие неограниченными ресурсами нефти (Саудовская Аравия, Иран, Ирак, Кувейт). Нефтеперераб. России, обладающей скромными запасами нефти (менее 5% от мир.), должна ориентироваться только на ГПН или БОП нефти.

Типовая блок-схема* НПЗ НГП сернистой нефти представлена на рис. 10.1.

Технол. структура НПЗ НГП представляет собой по существу тот же набор технол. процессов, к-рые входят в состав комб. установки ЛК-6у (см. табл. 10.2).

Осуществление технол. след. ступени нефтеперераб. — УГП с получением МТ в кол-вах, превышающих потенциальное их содерж-е в исходном сырье, связано с физ.-хим. перераб. остатка от атмосферной перегонки — мазута.

В мир. практике при УГП и ГПН исключительно широкое распространение получили схемы переработки мазута посредством ВП или ГВП с послед. катал. перераб. ВГ (ГВГ) в компоненты МТ.

Кол-во трудноперерабатываемого ТНО — гудрона — при этом примерно вдвое меньше по ср. с мазутом. Технология хим. переработки ВГ в нефтеперераб. давно освоена и не представляет знач. техн. трудностей.

На рис. 10.2 приведена блок-схема НПЗ, наиб. широко применяемая при УГП сернистых нефтей, включающая КУ ЛК-6у и КК или ГК ВГ.

* Под термином блок-схема понимают определенную последовательность технологических процессов НПЗ.

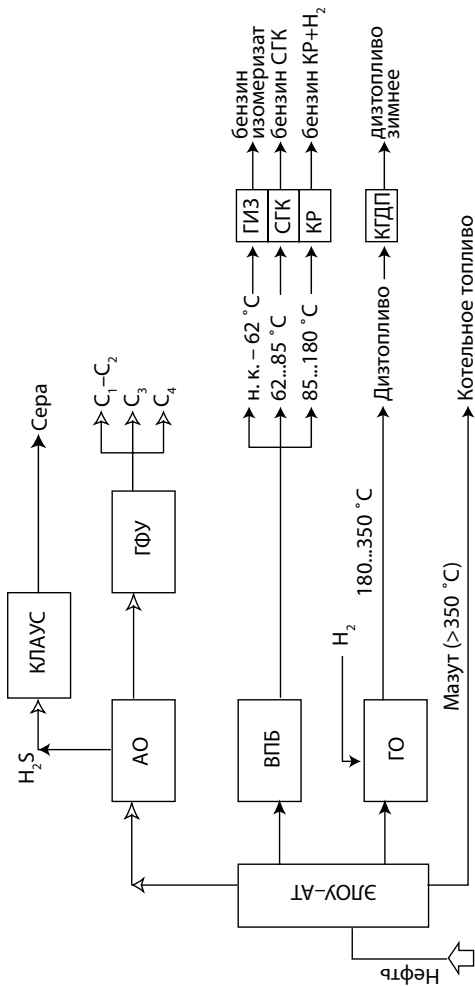


Рис. 10.1. Блок-схема НПЗ НПТ сернистой нефти (комб. установки ЛК-6у)

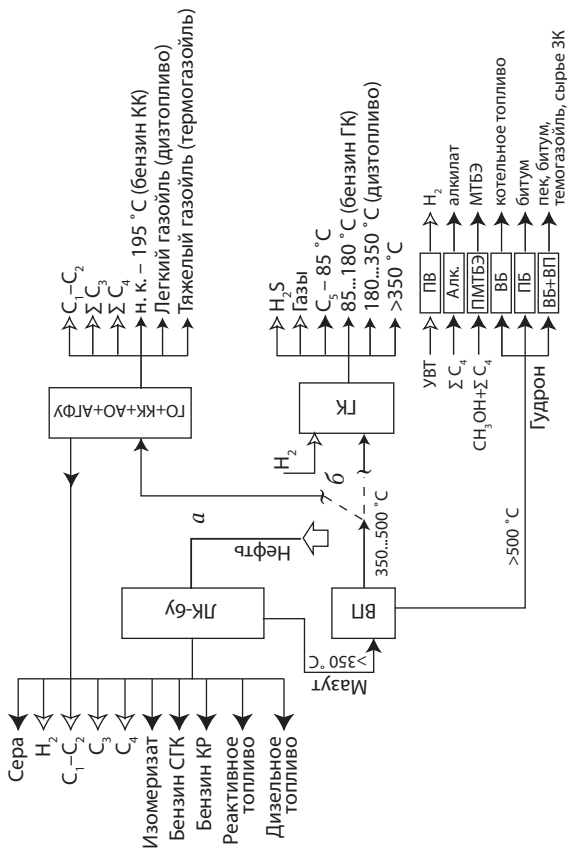


Рис. 10.2. Блок-схема НПЗ УГП сернистой нефти в комплексе комб.установкой ЛК-6у: а — КТ-1, б — ГК

Глубокая переработка гудронов с *max* получением компонентов МТ может быть осуществлена посредством тех же пром. технол. процессов, к-рые применяются при перераб. ВГ (ГВГ), но с предварительной ДА и деметал. сырья, где одновр. достигается деметал. и снижение коксуемости нефт. остатка. Для этой цели более предпочтительна энергосберегающая технология процесса ТАДД и деметал. типа АРТ, ЗД, АКО и ЭТКК (см. лекции 25 и 37).

На рис. 10.3–10.7 представлены варианты блок-схем перспективных НПЗ ГПН и БОП сернистых нефтей.

В состав перспективных НПЗ рекомендованы освоенные в пром. или опытно-пром. масштабе такие процессы нового поколения, как ТАДД типа ЗД или АРТ мазута или гудрона; ЛКГ и ГК деметаллизованного газойля, КК типа ККМС газойля, а также сопутствующие ККМС процессы произв-ва высококач-венных бензинов — алк-е и произ-во МТБЭ.

Эти схемы перспективных НПЗ позволяют получить ВО компоненты АБ, такие как ИЗ, риф-т, алкилат, МТБЭ, бензины катал. и ГК и СГК, сжиженные газы C_3 и C_4 , столь необходимые для произв-ва неэтилированных ВО АБ с ограниченным содерж-ем аренов, а также малосернистые ДТ и РТ летних и зимних сортов.

Из данных табл. 10.3 видно, что при перераб. зап.-сиб. нефти *max* выход МТ (81,4%), в т. ч. ДТ (55,5%) достигается при комбинировании ЛК-бу с процессом ТАДД и ГК (блок-схема 10.6), а *max* выход компонентов АБ — при включении в состав НПЗ процесса КК (блок-схема 10.5). Важным достоинством использования ЗК (блок-схема 10.7) явл. возможность получения малосернистого кокса игольчатой структуры.

При перераб. газоконденсатного сырья с исключительно низким содерж-ем САВ и металлов на перспективном НПЗ представляется возможность обходиться без использования процессов ВП и ДА, направляя остаток АП — мазут — непосредственно на установку ГК или КК.

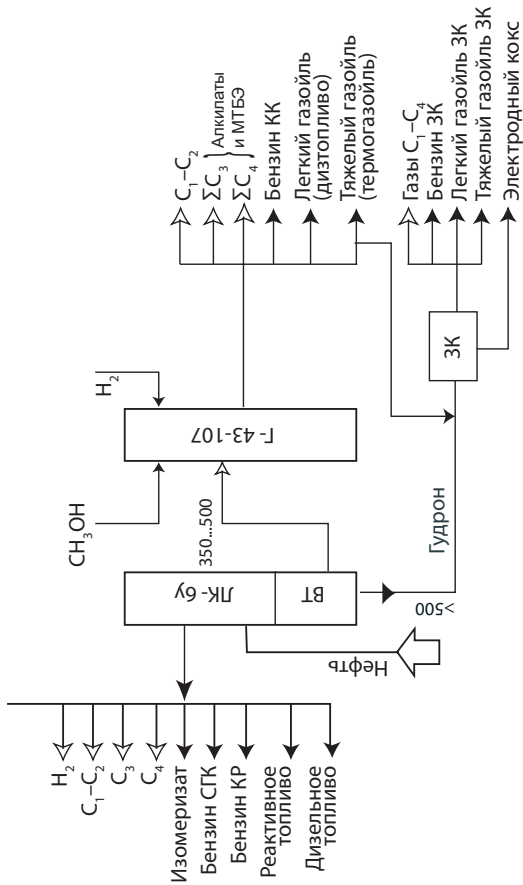


Рис. 10.3. Блок-схема НПЗ ГП сернистой нефти с выработкой нефт. кокса.

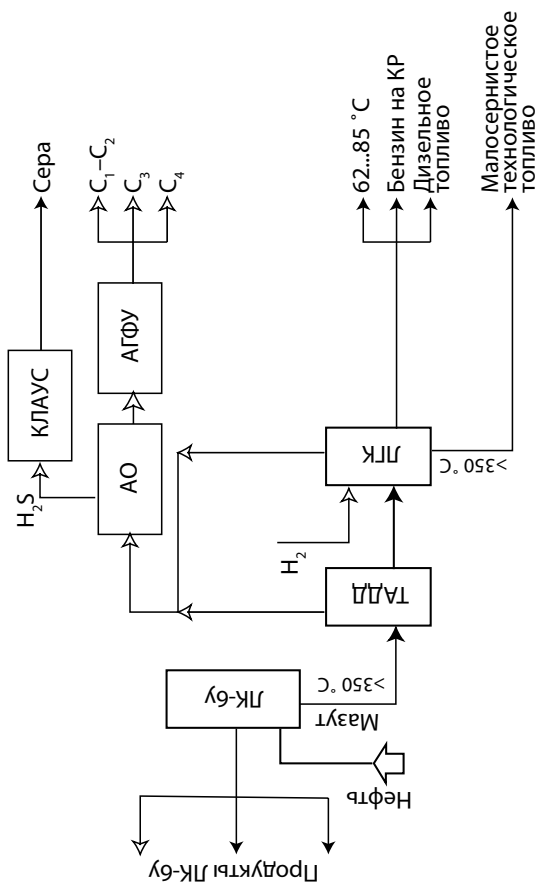


Рис. 10.4. Блок-схема перспективного НПЗ глубокой переработки сернистой нефти

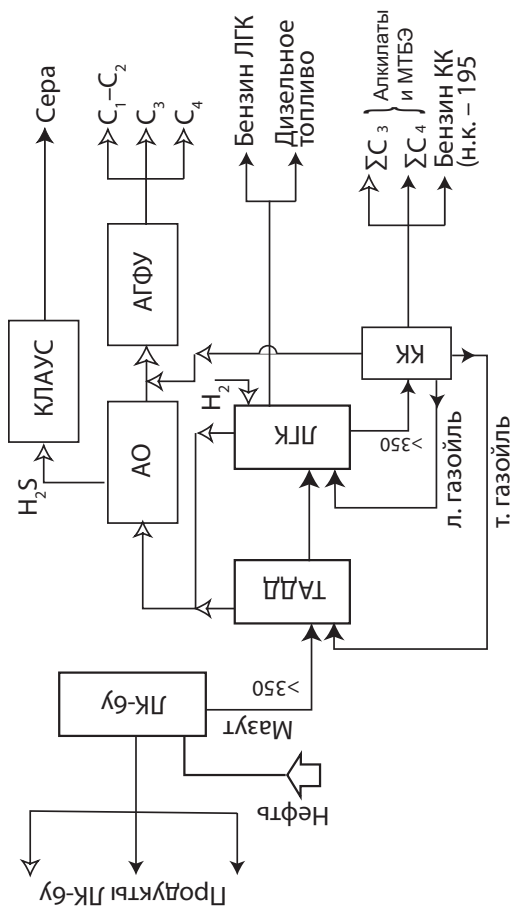


Рис. 10.5. Блок-схема перспективного НПЗ БОП сернистой нефти с выработкой г/ах АВ

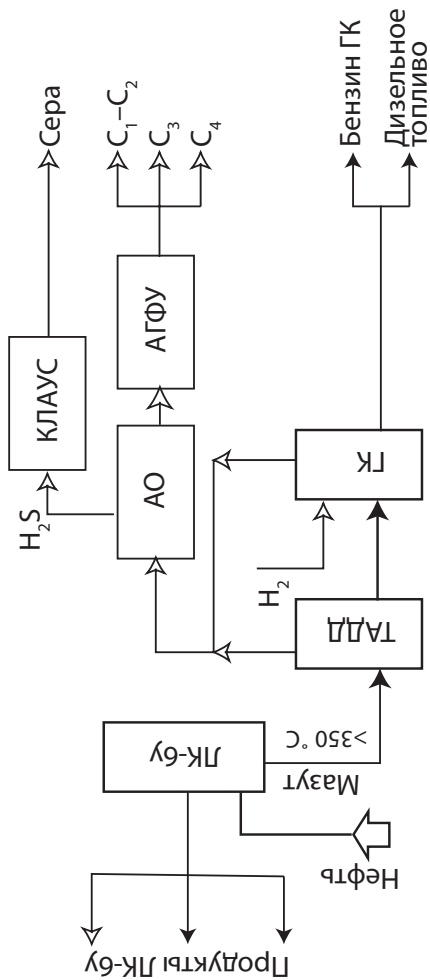


Рис. 10.6. Блок-схема перспективного НПЗ БОП сернистой нефти с выработкой газа ДТ

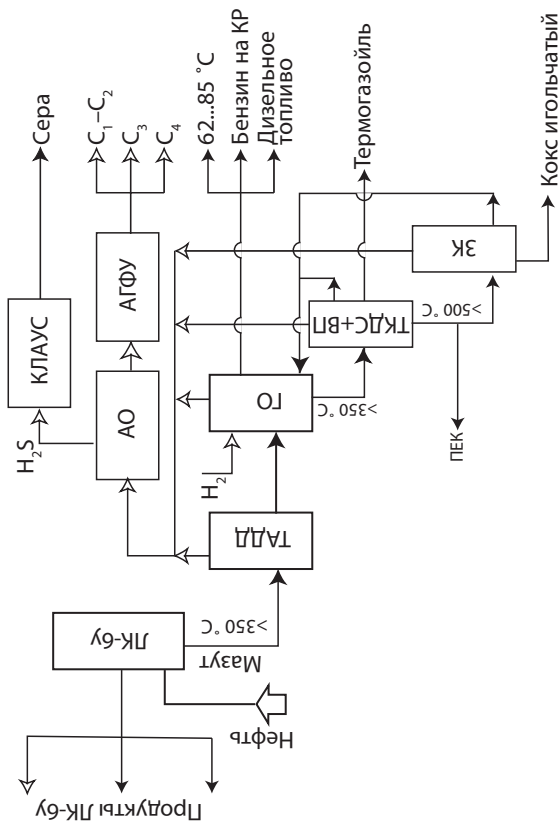


Рис. 10.7. Блок-схема перспективного НПЗ глубокой перераб. сернистой нефти с получением МТ и игольчатого кокса

Таблица 10.3 — Сравнительные характеристики блок-схем НПЗ при переработке сернистой нефти

Выход н.п., % мас.	Рис. 10.1	Рис. 10.2а	Рис. 10.2б	Рис. 10.3	Рис. 10.4	Рис. 10.5	Рис. 10.6	Рис. 10.7
МТ	42,7	60,6	64,9	70,5	61,4	77,8	81,4	50,5
в т. ч. АБ	15,6	28,3	20,4	31,4	19,3	31	25,9	19,7
ДТ	27,1	32,3	44,5	39,1	42,1	46,8	55,5	30,8
КТ	49,0	25,1	24,2	7,3	—	—	—	—
Технол. топливо	—	—	—	—	22,8	—	—	—
термогазойль	—	—	—	—	—	2,1	—	20,9
кокс электродный	—	—	—	5,8	—	—	—	—
кокс игольчатый	—	—	—	—	—	—	—	2,85

Лекция 39. Современные проблемы производства высококачественных моторных топлив

Осн. тенденции произв-ва АБ. Мир. произ-во АБ по состоянию на 2000 г. составило 953 млн т/год. Предполагается, что несмотря на высокие темпы роста автомобильного парка в мире (ежегодно на 10 млн шт.), потребление АБ в ближайшие годы сохранится на нынешнем уровне за счет существенного повышения топливной экономичности автомобилей, перевода части автотранспорта на альтернативные источники топлива и ускорения дизелизации.

Главенствующей до последнего времени тенденцией в развитии произв-ва АБ являлось непрерывное повышение их ДС (в двигателестроении — увеличение степ. сжатия), что способствовало существенному улучшению технико-экон. показателей экспл. транспортных средств. в то время, когда уровень ОЧ выпускаемых АБ был не столь высок, как в наст. время, повышение ДС достигалось относительно легко за счет использования сравнительно дешевых термодеструктивных процессов и КК. Однако для послед. повышения ДС до совр. высокого уровня потребовалось развить в нефтеперераб. более дорогие энергоемкие КП, такие как КР, алк-е, ИЗ и т. д., в которых, кроме того, происходит снижение ресурсов АБ. Естественно, затраты на такие процессы в нефтеперераб. должны окупаться экономией средств потребителей за счет применения ВО бензинов. Следовательно, оптимальные значения ДС АБ будут определяться уровнем химизации и технологии процессов нефтеперераб., а также мир. ценами на нефть.

Наиб. массовым в России в наст. время явл. АБ А-76. В перспективе будет преим. развиваться произ-во АИ-93 (или АИ-92) и АИ-95.

С целью улучшения транспортной обеспеченности населения страны предусматривается знач. увеличение выпуска автомобилей преим. повышенной топливной экономичности: грузовых спецмашин меньшей грузоподъемности, легковых ср. (ВАЗ-21-08, ВАЗ-21-09), малого и особо малого классов («Таврия», «Ока» и др.) и ряд др. мероприятий по оптимизации структуры автопарка.

В связи с ужесточением экологических требований во мн. странах мира приняты законодательные акты по запрещению применения свинцовых антидетонаторов в АБ. Совр. автомобили должны удовлетворять жестким экологическим нормам токсичности выхлопных газов (табл. 10.4), а АБ и ДТ для их ДВС должны выпускаться по нормам Европейского союза и США (табл. 10.5).

Таблица 10.4 — **Нормы предельно-допустимых выбросов в странах ЕС**
(для легковых автомобилей весом 1250 кг), г/км

Нормы	Год введения ЕС (РФ)	БД			ДТ			
		СО	С _м Н _п	NO _x	СО	С _м Н _п	NO _x	Твердые частицы
Евро-1	1993 (1999)	2,72	0,97*		2,72	0,97*		0,14
Евро-2	1996 (2006)	2,2	0,5*		1,0	0,67*		0,08
Евро-3	2000 (2008)	1,5	0,17	0,14	0,6	0,06	0,5	0,05
Евро-4	2005 (2010)	0,7	0,08	0,07	0,47	0,05	0,25	0,05

* Сумма С_мН_п и NO_x.

Таблица 10.5 — **Основные показатели качества автобензинов и дизельного топлива ЕС**

Показатели	Евро-2 (1996 г.)	Евро-3 (2000 г.)	Евро-4 (2005 г.)
<i>Автобензины:</i>			
Содержание, не более:			
бензола, % об.	5	1	1
аренов, % об.	–	42	30
серы, % мас. (ppm)	0,05 (500)	0,015 (150)	0,003...0,001 (30... 10)
олефинов, % мас.	–	18	14
кислорода, % мас.	–	2,3	2,7
<i>Дизельные топлива:</i>			
ЦЧ, не менее	–	–	51
Содержание, не более:			
ПАУ, %			11
серы, %			0,035

Как видно из табл. 10.5, характерной особенностью перспективных зарубежных бензинов явл. низкое содерж-е в них аренов (<30%, в т. ч. бензола <1%), что считается признаком высокого кач-ва по таким показателям, как склонность к нагарообразованию, калильное зажигание, коэф. равномерного распределения ДС по фр-ям, ОЧ смешения, и пр. вс. по экологичности. Низкое содерж-е аренов при высокой ДС бензинов достигается знач. большим, чем в бывш. СССР, вовлечением в их компонентный состав алкилата и бензинов КК, характеризующихся знач. содерж-ем ВО изоалканов (табл. 10.6).

Таблица 10.6 — Компонентный состав автобензинов России, США и Западной Европы

Показатель (данные 1999 г.)	Россия	США	Западная Европа
Общий объем бензинового фонда, млн т/год	24	330	130
Компонентный состав, % об.:			
бутаны	5,7	7	5
риф-т	54,1	34	48,2
фр-и КК	20	35,5	27
ИЗ	1,5	5	5
алкилат	0,3	11,2	5
оксигенаты	0,2	3,6	2
бензин прямой перегонки и ГК	13,3	3,1	7,3
фр-и термол. процессов	4,97	0,6	0,5
ОЧ: (ОЧИМ + ОЧММ)/2	82	89	88
Содерж-е:			
свинца, г/л	0,25	00	
серы, % мас.	0,1	0,03	0,02
аренов (общее), % об.	42	31	39

В составе отеч. ВО бензинов преобладает риф-т, что и обуславливает повышенное содерж-е в них аренов. В совр. ГОСТах России не предусмотрены ограничения по содержанию аренов и требованию равномерности распределения ДС по фр-ям бензинов. Установлено, что экспл. АБ с ограниченным содерж-ем аренов (<30%) и с равномерным распределением ДС по фр-ям позволяет несколько понизить уровень ОЧ и тем самым расширить ресурсы бензинов, а также существенно улучшить их экологическое кач-во.

Для решения проблемы снижения содержания ароматических углеводородов и олефинов в товарных АБ до стандартов ЕС для нефтеперераб. комплекса России потребуются ускоренное внедрение процессов производ-ва неароматизированных ВО компонентов, пр. вс. процессов ИЗ головных фр-й бензинов, ГК, КК, СГК, а также производ-в оксигенатов и присадок.

Нек-рые тенденции производ-ва ДТ. Мир. производ-во ДТ в 2005 г. составило более 1 млрд т/год.

По объему производ-ва ДТ бывш. СССР занимал I место в мире. По кач-ву отеч.е ДТ соответствуют лучшим зарубежным образцам.

Основу отеч. ДТ составляют прямогон-ные дистилляты, причем ок. половины из них приходится на долю гидроочищенных фр-й. Дистилляты вторичного происхождения используются в незнач. кол-вах (в частности, ок. 3% приходится на долю ЛГ КК). Необходимо отметить, что производ-во малосернистых сортов топлив с содержанием S < 0,2% мас. сопряжено с потерями их ресурсов и значительными энергозатратами на глубокую ГО. При ГО одновр. с неуглеводородными гетеросоединениями удаляются из топлива имеющиеся в исходной нефти прир. антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные и др. присадки. Поэтому при производ-ве товарных гидроочищенных ДТ возникает необходимость применения большого ассортимента и в достаточно больших кол-вах синтез. присадок.

Введение новых экологических норм ЕС (табл. 10.5) повлечет за собой дальнейшее усложнение технологии и соотв. повышение себестоимости производ-ва ДТ.

В 1999 г. структура производ-ва отдельных марок ДТ в России составила: летнее — 86,5%, зимнее и арктическое — 13,5.

Наиб. массовым в стране явл. летний сорт топлива. Доля зимнего и арктического сортов в общем дизельном фонде составляет всего 13,5%, что примерно только наполовину удовлетворяет растущие потребности страны в низкозастывающем виде топлива, связанные с необходимостью интенсивного освоения прир. богатств Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера. В наст. время осн. способом получения низкозастывающих ДТ явл. облегчение их фрак-

ционного состава путем снижения $t_{к.к.}$ до 300...320 °С (против 360 °С для летнего сорта), что связано с существенным ограничением их ресурсов. Относительно небольшая часть таких топлив вырабатывается на основе цеолитной и карбамидной депарафинизации. Денормализаты цеолитной ДП имеют хорошие низкотемпературные св-ва ($t_{заст}$ –50...–45 °С, $t_{помутн}$ –50...–35 °С), поэтому они преим. используются в качестве зимних и арктических топлив. При карбамидной ДП не полностью удаляются высокоплавкие парафины, поэтому денормализаты этого процесса имеют при $t_{заст}$ –35 °С и ниже $t_{помутн}$ лишь –11 °С, вместо требуемых –25 или –35 °С. Для более полного удовлетворения потребностей в зимних и арктических сортах ДТ и одновр. в жидких парафинах — ценном дефицитном сырье для нефтехимии и микробиологического синтеза — в 1980-е гг. в нашей стране ускоренными темпами строились установки ДП, особенно типа «Парекс». Однако позже, в связи с принятием во мн. странах мира, в т. ч. в бывш. СССР, законодательных актов, запрещающих использование жидких нефт. парафинов для произв-ва белково-витаминных концентратов, и переводом установок на растительные виды сырья темпы дальнейшего расширения процессов адсорбц. ДП типа «Парекс» знач. снизились.

Проблема получения низкозастывающих МТ (а также масел) может быть решена включением в схемы НПЗ нового эффективного и весьма универсального процесса — КГДП нефт. фр-й. Процессы КГДП находят в последние годы все более широкое применение за рубежом при получении низкозастывающих РТ и ДТ, СМ в сочетании с процессом КР (селекто-форминга) — ВО АБ. Использование процесса КГДП позволяет знач. расширить сырьевую базу произв-в ДТ зимних и арктических сортов.

Наиб. дешевым способом получения зимнего ДТ за рубежом явл. введение (в сотых долях процента) депрессорных присадок в летнее топливо. Однако подавляющее бол-во присадок, достаточно эффективно понижая $t_{заст}$ топлива, практич. не влияют на $t_{помутн}$, что в знач. степ. ограничивает область его применения. Такое топливо возможно применять в районах с t воздуха зимой не ниже –15 °С. Такие климатические условия соответствуют бол-ву стран Зап. Европы, Прибалти-

ке, Белоруссии, Молдавии и Украине. Однако пром. произ-во отеч. депрессорных присадок до сих пор не организовано.

Дальнейшее увеличение ресурсов ДТ возможно за счет расширения их фракционного состава и использования дистиллятов вторичных процессов. Так, повышением $t_{к.к.}$ на 25...30 °С можно увеличить ресурсы летнего топлива на 3...4% от общего его произв-ва. Такая $t_{к.к.}$ соответствует $\approx t_{90\%} = 360$ °С. В наст. время на ряде НПЗ страны начат выпуск по ТУ в достаточно больших масштабах летнего ДТ утяжеленного ФС (с $t_{н.к.} = 60...80$ °С, $t_{90\%} = 360$ °С), представляющего собой смесь бензиновой и дизельной фр-й. Такие топлива* уже получают из нек-рых г. конд-тов и используют в отдаленных северных и северо-вост. районах страны, куда затруднительна доставка стандартного ДТ.

Произ-во ДТ можно знач. увеличить за счет использования в их составе вторичных газойлей (КК и ГК), хотя это и приводит к ухудшению хим. стабильности топлив. Наиб. применение за рубежом находит ЛГ КК. В США, напр., доля такого газойля в составе ДТ весьма значительна. Поэтому в нем возросло содерж-е аренов, а ЦЧ уменьшилось в ср. дизельном фонде до 40...42 против 45...50.

Представляется возможным расширить ресурсы ДТ также за счет высвобождения знач. кол-в газойлевых фр-й, оставляемых ныне в мазуте или добавляемых в КТ как разбавитель с целью обеспечения требуемой вязкости. По мере уменьшения объемов произв-ва КТ и увеличения мощн. ВБ или др. процессов ГПН остатков кол-во газойлевых фр-й будет непрерывно возрастать, что позволит дополнительно расширить ресурсы ДТ.

Нефтеперераб. комплексу России предстоит в ближайшие годы решить технол. и эконом. нелегк. проблемы организации выпуска экологически чистых марок ДТ (см. табл. 10.5) со сверхнизким содерж-ем серы (<0,05%), что потребует внедрения новых, более активных и селективных, катализаторов глубокой ГО (или строительства доп. реакторов), а также увеличения доли зимних и арктических марок путем внедрения эффективного процесса КГДП.

* Напр., газоконденсатное широкофракционное зимнее (ГШЗ).

Лекция 40. Современное состояние и проблемы развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России

Общей совр. тенденцией в структуре использования нефти в мир. экономике явл. снижение доли ее потребления в электро- и теплоэнергетике в кач-ве котельно-печного топлива и увеличение — в кач-ве транспортного МТ и нефтехим. сырья. Ниже приведена структура использования нефти в мир. экономике, % мас.

	1980 г.	2000 г.
Транспорт	38,6	52
в т. ч. автомобильный	27,8	40
Электро- и теплоэнергетика (котельно-печное топливо)	51,5	35
Нефтехимия	5,2	8,0
Неэнергетическое использование (масла, битум, парафины, кокс и др.)	4,7	5,0

Эти изменения в структуре потребления нефти обусловлены опережающим развитием за последние годы транспортных средств с ДВС по ср. с развитием энергетики, т. е. превышением темпов моторизации по ср. с темпами электрификации.

В наст. время на долю нефтехимии приходится относительно небольшое кол-во — ок. 8% мас. потребляемой нефти. В разл. странах эта доля колеблется в пределах 2...10%. Вполне вероятно, что к концу XXI в. нефтехимия станет почти единственным направлением применения нефти.

Объемы переработки нефти в мире за последние годы изменялись почти пропорционально темпам ее добычи. В период «нефт. бума» (1960–1970 гг.) при наличии дешевой ближневосточной и латиноамериканской нефти число и суммарные мощн. НПЗ в мире увеличивались исключительно быстрыми темпами. При этом на НПЗ развитых стран (за исключением США), а также стран Латинской Америки, Ближнего и Среднего Востока и Африки преимущественное распространение получили схемы с неглубокой и умеренной глубинной нефтеперераб. В США вследствие традиционно

высокого уровня потребления МТ и наличия дешевых ресурсов прир. газа и угля осуществлялась ГПН.

Кач-венный и кол-венный скачок в тенденциях развития мир. нефтеперераб. произошел на рубеже 1970–1980 гг., когда резкое повышение цен на нефть привело к сокращению ее добычи и потребления в кач-ве котельно-печного топлива и тем самым переориентации на УГП и ГПН. После 1979 г. объемы перераб. нефти, суммарные мощн., а также число НПЗ постепенно уменьшались. При этом преим. закрывались маломощные, менее рентабельные НПЗ. Естественно, это привело к нек-рому росту удельной мощн. НПЗ. Снижение объемов нефтедобычи привело к появлению избытка мощн. НПЗ, преим. по процессам прямой перегонки нефти, к-рые подвергались реконструкции под др. вторичные процессы. Однако вопреки пессимистическим прогнозам объемы добычи и перераб. нефти в мире к концу истекшего века вновь несколько увеличились и достигли уровня 1979 г. — 3,2...3,3 млрд т/год.

В табл. 10.7 приведена технол. структура мощн. мир. нефтеперераб. за 2001 г.

По суммарным мощн. НПЗ и объемам перераб. нефти ведущее место принадлежит США.

Сверхглубокая степ. перераб. нефти, ярко выраженный «бензиновый» профиль НПЗ США достигается широким использованием вторичных процессов, таких как КК (≈36%), КР (≈19%), ГО (≈41%), ГК (9,3%), коксование, ал-е, ИЗ и др. Наиб. массовый продукт НПЗ США — АБ (42% на нефть). Соотношение бензин : ДТ составляет 2 : 1. КТ вырабатывается в *min* кол-вах — 8% на нефть. Глубокая (≈93%) степ. перераб. нефти в США обусловлена применением пр. вс. КК ВГ и мазутов, ГК и коксования. По мощн. этих процессов США существенно опережают др. страны мира.

Из промышленно развитых стран наиб. крупные мощн. НПЗ имеют: в Зап. Европе — Италия, Франция, Германия и Великобритания; в Азии — Япония, Китай и Южная Корея. НПЗ развитых стран Зап. Европы и Японии характ-ся меньшей, чем у США, ГПН, что обуславливается необходимостью по климатическим условиям произв-ва большого кол-ва печного топлива.

Таблица 10.7 — Технологическая структура мощностей переработки нефти в мире за 2001 г.

Мощн. процесса	Мир в целом	Россия	США	Зап. Европа	Япония
Первичной перераб. нефти, млн т/год	4059,6	273,1	831,0	739,6	244,8
Углубляющих перераб. нефти, % к мощн. первичной перераб.	40,7	20,1	71,7	42,7	29,3
КК	17,9	5,9	35,9	15,7	17,1
ГК	5,6	0,4	9,3	6,3	3,5
ТК+ВБ	3,3	5,3	0,4	12,3	—
кокования произв-ва	5,5	1,9	14,7	2,6	2,1
битума	2,7	3,7	3,7	3,0	2,9
масел	1,0	1,5	1,1	1,0	0,9
прочих	2,7	1,4	6,6	1,8	2,8
Повышающих кач-во продукции, % к мощн. первичной переработки	45,0	36,36	75,0	60,0	88,6
КР	11,8	11,3	18,6	12,6	12,9
ГО					
бензиновых фр-й (без риф-га)	4,4	—	4,6	10,7	3,3
дистиллятов	20,9	24,5	38,5	27,1	48,2
остатков и ТТ	4,4	0	5,7	5,7	23,1
ал-я	1,9	0,1	5,8	1,3	0,7
КИЗ	1,3	0,4	2,7	2,2	0,3
произв-ва МТБЭ	0,3	0,06	0,7	0,4	0,1
Всех вторичных, % к мощн. первичной переработки	85,7	56,46	146,7	102,74	117,9

Соотношение бензин : ДТ на НПЗ Зап. Европы в пользу ДТ, поскольку в этих странах осуществляется интенсивная дизелизация автотранспорта. По насыщенности НПЗ вторичными процессами, пр. вс. углубляющими переработку нефти, зап.-европейские страны знач. уступают США. Доля углубляющих нефтепереработку процессов (КК, ТК, ГК и ал-е) на НПЗ США и Зап. Европы составляет соотв. 72 и 43 %.

Для увеличения выхода МТ в ряде стран мира реализуется программа широкого наращивания мощн. процессов ГПН, пр. вс. установок КК. Так, доля КК от мощн. первичной переработки нефти на начало XX в. достигла (в %):

Колумбия	38,1
США	35,9
Китай	31,4
Австралия	30,0
Аргентина	28,3
Бразилия	27,9
Великобритания	26,3

В странах-экспортерах нефти наиб. крупными мощн. НПЗ обладают Саудовская Аравия, Мексика, Бразилия, Венесуэла и Иран. Характерная особенность нефтеперераб. в этих странах — низкая ГПН (выход светлых ок. 50 %) и соотв. малая насыщенность НПЗ вторичными процессами. Однако в последние годы и среди них наметилась тенденция к углублению нефтеперераб. Так, доля КК на НПЗ Бразилии и Венесуэлы к 1994 г. достигла соотв. 27 и 20 %.

НПЗ бывш. СССР, построенные до 1950 г., были ориентированы на достаточно высокую ГПН. В 1960–1970 гг. в условиях наращивания добычи относительно дешевой нефти в Урало-Поволжье и Зап. Сибири осуществлялось строительство новых НПЗ, преим. по схемам НГП и частично УГП нефти, особенно в Европейской части страны. Развитие отеч. нефтеперераб. шло как кол-венно, т. е. путем строительства новых мощн., так и кач-венно — за счет строительства преим. высокопроизводительных и комб. процессов и интенсификации действующих установок. При этом развитие отрасли

шло при ухудшающемся кач-ве нефтей (так, в 1980 г. доля сернистых и высокосернистых нефтей достигла $\approx 84\%$) и неуклонно возрастающих требованиях к кач-ву выпускаемых нефтепр-тов.

В последние годы перед распадом Советского Союза правительство СССР основное внимание уделяло строительству новых высокоэффективных НПЗ последнего поколения в союзных республиках: Литве (Мажейкяйский, 1984 г. пуска, мощн. 13,3 млн т); Казахстане (Чимкентский, 1984 г. пуска, мощн. 6,6 млн т, Павлодарский, 1978 г. пуска, мощн. 8,3 млн т); Туркмении (Чарджоуский, 1989 г. пуска, мощн. 6,5 млн т) на базе комб. установок ЛК-6у, КТ-1 и др. России от бывш. СССР достались 26 морально и физически стареющих НПЗ. Из них восемь было пущено в экспл. до Второй мир. войны, пять — построены до 1950 г., еще девять — до 1960 г. Т. о., 23 из 26 НПЗ эксплуатируются более 40–70 лет и, естественно, требуется обновление оборуд. и технологии (табл. 10.8). Российским НПЗ необходимы срочная реконструкция, существенное увеличение мощн. катал. процессов, повышающих глубину перераб. нефти и кач-во выпускаемых нефтепр-тов.

Наиб. массовым нефтепр-том в стране (табл. 10.9) все еще остается КТ ($\approx 27\%$). Первым по объему выпуска нефтепр-тов явл. ДТ (28,4%). Объем произв-ва бензинов (15,6%) ниже, чем ДТ (соотношение бензин : ДТ составляет — 1 : 1,8). Глубина нефтеперераб. за последнее десятилетие практ. не изменилась и застыла на уровне 65%.

Из анализа приведенных в табл. 10.8 данных можно констатировать, что по оснащенности вторичными процессами, пр. вс. углубляющими нефтеперераб., НПЗ страны знач. отстают от развитых стран мира. Так, суммарная доля углубляющих нефтеперераб. процессов коксования, КК и ГК в нефтеперераб. России составляет всего 8,2%, т. е. на порядок ниже, чем на НПЗ США. Более половины из установок прямой перегонки нефти не оснащены блоком ВП мазута. В составе отеч. НПЗ нет ни одного внедренного процесса по катал. переработке гудронов в МТ. Эксплуатируемые на НПЗ страны установки ГК приспособлены лишь для переработки ВГ.

Таблица 10.8 — Проектная характеристика НПЗ России

НПЗ	Наличие (+) вторичных процессов переработки									
	Год вы-пуска	Мощ-ность	КК	ТК	ГК	ЗК	КР	ГО	БГ*	МП*
Ново-Ярославский	1927	16,1	+	+	—	—	+	+	+	+
Ухтинский	1933	5,8	—	+	—	—	+	—	+	+
Саратовский	1934	10,1	—	+	—	—	+	+	+	—
Орский	1935	7,2	—	—	—	—	+	—	+	+
Хабаровский	1936	4,3	—	+	—	—	+	—	+	—
Московский	1938	12,0	+	—	—	—	+	+	+	—
Уфимский	1938	11,5	+	+	—	—	+	+	+	—
Грозненский	1940	20,2	+	+	—	—	+	+	—	—
Комсомольский	1942	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Куйбышевский	1943	7,4	+	+	—	—	+	+	—	—
Ново-Куйбышевский	1946	17,0	+	+	—	+	+	+	+	+
Краснодарский	1948	2,7	—	+	—	—	+	—	+	+
Туапсинский	1949	2,2	—	—	—	—	+	—	—	—
Ново-Уфимский	1951	17,4	+	+	—	+	+	+	+	+
Салаватский	1952	11,5	+	+	—	—	+	+	—	—
Омский	1955	26,8	+	+	+	+	+	+	+	+
Ангарский	1955	23,1	+	+	—	+	+	+	+	+
Кстовский	1956	22,0	—	—	—	—	+	+	+	+
Волгоградский	1957	9,0	—	+	—	+	+	+	+	+
Уфанефтехим	1957	12,0	+	+	+	—	+	+	+	+
Пермский	1958	13,5	+	+	—	+	+	+	+	+
Сызранский	1959	10,8	+	+	—	—	+	+	+	+
Рязанский	1960	17,2	+	+	—	—	+	+	+	—
Киришский	1966	20,2	—	—	—	—	+	+	—	—
Нижекамский	1980	7,8	—	—	—	—	—	—	+	—
Ачинский	1981	7,0	—	—	—	—	—	+	+	—

* — Битумное произ-во.

** — Масляное произ-во.

Таблица 10.9 — Структура производства нефтепродуктов в России в 2004 г.

Нефтепр-ты	млн т	% от нефти
Перераб. нефти	195	100
Выпуск нефтепр-тов:		
МТ	93	47,7
в т. ч. бензины	30,4	15,6
ДТ	55,4	28,4
РТ	7,2	3,7
КТ	53,3	27,3
битум	3,8	1,95
кокс	1,1	0,56
масла	2,64	1,36
другие	41,2	21,1

На отеч. НПЗ относительно благополучно положение с оснащенностью процессами облагораживания топливных фр-й нефти, такими как КР и ГО, что позволяет обеспечить выпуск удовлетворительно кач-венных нефтепр-тов. Однако, несмотря на заметное повышение кач-ва наших нефтепр-тов и продукции нефтехимии, они пока уступают лучшим мир. образцам. Мы уступаем и по важнейшим технико-экон. показателям процессов: металлоемкости, энергозатратам, занимаемой площади, уровню автоматизации произ-ва, численности персонала и др. Даже разработанные и внедренные в последние годы высокопроизводительные процессы и катал. системы существенно уступают по этим показателям лучшим зарубежным аналогам. Неудовлетворительно обстоит дело на НПЗ и в отношении отбора светлых нефтепр-тов от потенциала, что приводит к знач. недобору дизельных фр-й на атмосферных колоннах. Отечественные кат-ры знач. уступают зарубежным аналогам по активности, стабильности, селективности и др. показателям.

Одной из острейших на НПЗ России явл. проблема быстрого обновления и модернизации устаревшего оборуд-

дования, машин и отдельных процессов с доведением их до совр. мир. уровня. Необходимы новые технологии и новая техника, замена физически и морально устаревших технол. процессов на более совершенные в технич. и более чистые в экологическом отношении безотходные процессы глубокой и комплексной переработки нефт. сырья.

С учетом ключевых проблем отеч. нефтеперераб. на перспективу можно сформулировать след. осн. задачи:

- существенное углубление перераб. нефти на основе внедрения малоотходных технол. процессов произ-ва высококач-венных экологически чистых МТ из ТНО как наиб. эффективного средства сокращения ее расхода;
- дальнейшее повышение и оптимизация кач-ва нефтепр-тов;
- дальнейшее повышение эффективности технол. процессов и НПЗ за счет техн. перевооружения произ-в, совершенствования технол. схем, разработки и внедрения высокоинтенсивных ресурсо- и энергосберегающих технологий, активных и селективных катализаторов;
- опережающее развитие произв-ва сырьевой базы и продукции нефтехимии;
- освоение технологии и увеличение объема переработки г. конд-тов, прир. газов и др. альтернативных источников углев-дного сырья и МТ.

Развитие отрасли будет реализовываться на основе укрупнения единичных мощн., энерготехнол. комбинирования процессов и комплексной автоматизации с применением ЭВМ с обеспечением требуемой экологической безопасности произ-в. Эти направления явл. генеральной линией технол. политики нефтеперераб. и нефтехим. пром-сти в стране.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учеб. пособие для вузов. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.
2. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. П. Веревкин и др. / М.: Химия, 2005. — 796 с.
3. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа // С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, И. И. Баязитов. — СПб: Недра, 2006. — 868 с.
4. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г. А. Ластовкина, Б. Д. Радченко, М. Г. Рудина. — М.: Химия, 1986.— 648 с.
5. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. — Л.: Химия. Ленингр. отделение, 1985.— 285 с.
6. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л. Химмотология. — М.: Химия, 1986. — 368 с.
7. Данилов А. М. Введение в химмотологию. — М.: Техника, 2003. — 464 с.
8. Топлива, смазочные материалы, технологические жидкости. Ассортимент и применение / Под ред. В. М. Школьников. — М.: Техинформ, 1999. — 596 с.
9. Капустин В. М., Кулес С. Г., Бертолусини Р. Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. — М.: Химия, 1995.— 304 с.
10. Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учеб. пособие для вузов. — М.: Химия, 1999. — 568 с.
11. Гуреев А. А., Азев В. С. Автомобильные бензины. Свойство и применение. — М.: Нефть и газ, 1996.— 444 с.
12. Бекиров Т. М. Первичная переработка природных газов.— М.: Химия, 1987.— 256 с.

13. Тронов В. Я. Промысловая подготовка нефти.— М.: Фэн, 2000. — 415 с.
14. Рябов В. Д. Химия нефти и газа.— М.: Нефть и газ, 1998. — 373 с.
15. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В. Е. Сомов, И. А. Садчиков и др. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2002. — 292 с.
16. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты — М.: Техника, 2001. — 384 с.
17. Технология переработки нефти. Ч. 1. Первичная переработка нефти / Глаголева О. Ф., Капустин В. М. и др. — М.: Химия, 2005. — 400 с.
18. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В. Е. Сомов, И. А. Садчиков и др. — М.: ЦНИИ ТЭНефтехим, 2002. — 292 с.
19. Черныш М. Е. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности в Советской Союзе (Фрагменты истории). — М.: Наука, 2006. — 320 с.

Учебное издание

АХМЕТОВ Сафа Ахметович

**ЛЕКЦИИ ПО ТЕХНОЛОГИИ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ
В МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА**

Учебное пособие

Зав. редакцией Т. Е. Бочарова
Технический редактор Е. Н. Дегтярев
Редактор О. В. Берелехис
Компьютерная верстка Ю. Р. Гайсина

Техническое редактирование, корректура, верстка
выполнены в редакции
научно-технической литературы «Академия»
ООО «ДизайнПолиграфСервис»
450005, г. Уфа, ул. Кирова, 65; тел. (347) 252-70-88

ООО «Недра»
192171, г. Санкт-Петербург, ул. Фарфоровская, 18;
тел. (812) 567-49-44

Сдано в набор 07.12.06. Подписано в печать 01.02.07.
Формат 70×90 1/32.
Бумага офсетная. Гарнитура «Times». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 11,7 . Уч.-изд. л. 12,66 .
Тираж 2000 экз. Заказ 568.

*Отпечатано в ООО «ДизайнПолиграфСервис»
450005, Уфа, Кирова, 65; тел. (347) 252-40-36
Почта: 450000, Уфа-центр, а/я 1535
E-mail: dizain@ufanet.ru*