

В. М. Капустин, А. А. Гуреев

Технология переработки нефти

Часть 2

Деструктивные процессы



В. М. Капустин, А. А. Гуреев

Технология переработки нефти

Часть вторая

Деструктивные процессы

Допущено Министерством образования и науки Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» направления подготовки дипломированных специалистов «Химическая технология органических веществ и топлива»



МОСКВА «КолосС» 2007

УДК 665.61.7 (075.8)
ББК 65.304.13я73
К20

Редактор *Г. А. Луцкая*

Рецензенты: *Р. З. Магарил*, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки нефти и газа» Тюменского государственного нефтегазового университета; *А. Ф. Ахметов*, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Технология нефти и газа» Уфимского государственного нефтяного технического университета; *В. М. Ракитский*, кандидат технических наук, заместитель начальника Главного управления инжиниринговых проектов «Глобалстройинжиниринг»

Издание осуществлено при финансовой поддержке ОАО «Татнефть» и ОАО «Новокуйбышевский НПЗ»

Капустин В. М., Гуреев А. А.

К20 Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. — М.: КолосС, 2007. — 334 с.: ил. — (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

ISBN 978—5—9532—0531—3 (Ч. 2)
ISBN 978—5—9532—0530—6

Даны теоретические основы, классификация, современное состояние и вероятные пути развития физико-химических технологий процессов переработки углеводородного сырья как в России, так и в других странах. Рассмотрены проблемы повышения экологической чистоты производства и применения нефтепродуктов. Особое внимание уделено принципам создания рациональных схем переработки углеводородного сырья с учетом финансовых и маркетинговых соображений.

Для студентов нефтяных вузов и факультетов. Пособие может быть полезно всем специалистам, работающим в нефтеперерабатывающей отрасли промышленности.

УДК 665.61.7 (075.8)
ББК 65.304.13я73

ISBN 978—5—9532—0531—3 (Ч. 2)
ISBN 978—5—9532—0530—6

© Капустин В.М., Гуреев А.А., 2007
© Издательство «КолосС», 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 5
Условные обозначения и принятые сокращения 7
Введение 9
Глава 1. Особенности технологии деструктивной переработки углеводородного сырья 25
1.1. Теоретические основы и классификация процессов 25
1.2. Технологические основы процессов 29
1.3. Скорость процессов и тепловые эффекты 35
1.4. Катализ и катализаторы 42
Глава 2. Термические процессы 51
2.1. Теоретические основы термических процессов 51
2.1.1. Основы термодинамики термических процессов 51
2.1.2. Кинетические основы термических процессов 56
2.1.3. Основы управления термическими процессами 59
2.2. Промышленные термические процессы переработки углеводородного сырья 63
2.2.1. Термический крекинг под давлением 63
2.2.2. Висбрекинг 67
2.2.3. Коксование 72
2.2.4. Пиролиз углеводородного сырья 87
2.2.5. Производство нефтяных пеков (пекование) 91
2.2.6. Производство технического углерода (сажи) 96
2.2.7. Производство битумов 100
Глава 3. Термокаталитические процессы 108
3.1. Каталитический крекинг 108
3.1.1. Основы процесса 108
3.1.2. Подготовка сырья 118
3.1.3. Температура и продолжительность пребывания сырья в реакторе 122
3.1.4. Катализаторы 124
3.1.5. Промышленные установки каталитического крекинга 131
3.1.6. Продукты каталитического крекинга 142
3.2. Каталитический риформинг 145
3.2.1. Химизм и термодинамика процесса 147
3.2.2. Катализаторы риформинга 148
3.2.3. Сырье 151
3.2.4. Параметры процесса 153
3.2.5. Промышленные установки риформинга 155
Глава 4. Термогидрокаталитические процессы 167
4.1. Гидроочистка дистиллятного сырья 167
4.1.1. Основы процесса 167
4.1.2. Гидроочистка бензиновых фракций 175
4.1.3. Гидроочистка керосиновых фракций 181
4.1.4. Гидроочистка дизельных фракций 186
4.1.5. Гидроочистка вакуумных дистиллятов 194
4.1.6. Гидроочистка нефтяных остатков 198
4.2. Гидрокрекинг 203
4.2.1. Основы процесса 203
4.2.2. Технологические схемы и качество продуктов 217

Глава 5. Переработка нефтезаводских газов ... 232
5.1. Характеристика нефтезаводских газов ... 232
5.2. Использование и разделение нефтезаводских газов ... 233
5.3. Алкилирование изобутана олефинами ... 240
5.3.1. Особенности процесса алкилирования ... 240
5.3.2. Управление процессом ... 242
5.3.3. Промышленные установки ... 247
5.4. Полимеризация (олигомеризация) олефинов ... 257
5.5. Изомеризация парафиновых углеводородов ... 262
5.5.1. Термодинамика и химизм процесса ... 262
5.5.2. Сырье и управление процессом ... 264
5.5.3. Промышленные установки ... 266
5.6. Производство серы ... 273
5.7. Производство водорода ... 277
5.7.1. Основные методы производства водорода ... 277
5.7.2. Производство водорода методом паровой каталитической конверсии углеводородов ... 282
5.7.3. Перспективы развития процесса ... 288
Глава 6. Поточные технологические схемы переработки углеводородного сырья ... 291
6.1. Выбор схемы переработки ... 292
6.2. Комбинирование различных технологических установок ... 299
6.3. Анализ схем модернизации предприятий ... 301
Глава 7. Экология процессов переработки углеводородного сырья ... 306
7.1. Проблемы повышения экологической безопасности нефтепродуктов ... 306
7.2. Разработка новых технологических процессов ... 307
7.3. Методы индексной оценки уровня загрязнения природной среды ... 310
7.4. Защита атмосферы ... 312
7.5. Защита экологической чистоты гидросферы и литосферы ... 323
Рекомендательный библиографический список ... 333

Светлой памяти наших родителей и учителей посвящается

Авторы

ПРЕДИСЛОВИЕ

Трудно переоценить роль нефти и газа в жизни современного общества. Обладание ими до сих пор является основной причиной войн и региональных конфликтов, дипломатических, политических и территориальных споров и дебатов.

Вместе с тем необходимо отдавать себе отчет и в том, что современное использование нефти и газа — не самый, мягко говоря, цивилизованный путь применения этого удивительного и бесценного богатства. Ведь бóльшую его часть — газ, моторные, газотурбинные, котельные и другие топлива, кокс — мы просто сжигаем!

Искренне надеемся, что в ближайшие 30—50 лет будут созданы и внедрены альтернативные виды топлива из возобновляемых источников (водород, биотоплива и т. п.). Это, безусловно, потребует от нефтепереработки использования более тонких и оригинальных методов выделения и получения уникальных углеводородных соединений с целью производства новых веществ и материалов.

За прошедшие годы со времени издания учебника Е. В. Смидович «Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов» (изд. 3-е, 1980 г.) произошли радикальные изменения в структуре и приоритетах российской и мировой нефтепереработки.

Несмотря на строительство и ввод в эксплуатацию в последние годы ряда нефтеперерабатывающих предприятий в Татарстане, Нижневартовске и некоторых других регионах, основное внимание уделяется и, очевидно, будет уделяться в ближайшей перспективе коренной реконструкции действующих предприятий и строительству на их площадях новых, современных технологических мощностей, позволяющих выпускать конкурентоспособную на мировом рынке продукцию.

Коренное воздействие на ход развития отечественной нефтепереработки оказали распад СССР (при этом более 20 новых предприятий оказались за рубежом), переход к рыночной экономике, приватизация и создание вертикально интегрированных нефтяных компаний (ВИНК), в состав которых вошло более 90 % предприятий нефтепереработки России.

В последние годы развитие мировой и отечественной нефтепереработки было основано на соблюдении требований к экологической чистоте нефтепродуктов и технологиям их производства, что послужило толчком к созданию совершенно новых технологических процессов, оборудования, катализаторов, стандартов и т. д.

Все это, наряду с рядом позитивных изменений, связанных с совершенствованием учебных планов и программ в вузах нефтегазового профиля, произошедших в последние годы, и предопределило создание настоящего учебного материала.

Авторы данного издания постарались учесть традиционные приоритеты развития фундаментального университетского образования; тенденции развития высшего нефтегазового образования; идеологию созданных ранее и создаваемых сегодня фундаментальных учебников; аккумулированный многолетний опыт преподавания соответствующей дисциплины в РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина и других ведущих вузах нефтегазового профиля; современные разработки и тенденции развития российской и мировой нефтепереработки.

В настоящем издании сделана попытка использовать и развить применительно к современному уровню развития нефтепереработки основные учебно-методические приемы и принципы, заложенные в предшествующих фундаментальных учебниках С. Н. Обрядчикова и Е. В. Смидович, которые выдержали неоднократные издания и снискали заслуженное признание в широких кругах нефтепереработчиков.

Безусловно, студенты, приступая к изучению настоящего учебного пособия, должны обладать необходимыми знаниями в объеме основных фундаментальных вузовских дисциплин.

Авторы стремились добиться максимально возможной степени обобщения материала и одновременно не упустить небольшие, но принципиальные технологические или иные особенности процессов; во главу угла было поставлено понимание сути происходящих в ходе технологического процесса явлений и тенденций его развития.

Надеемся, что читатель заинтересуется поиском возможных перспективных способов совершенствования существующих технологий и созданием новых, оригинальных. При этом авторы предполагают работу такого читателя не только в российских, но и в иностранных нефтяных компаниях.

Достигнутый высокий уровень развития нефтепереработки в России связан с плодотворной научно-педагогической деятельностью таких ученых и педагогов, как Н. И. Черножуков и С. Н. Обрядчиков, И. Л. Гуревич, Е. В. Смидович, З. И. Сюняев, М. С. Левинтер, Э. Ф. Каминский, А. К. Мановян и многих-многих других.

Следует отметить также особую роль в формировании современного уровня развития российской нефтеперерабатывающей промышленности ряда ведущих отечественных промышленников: Л. Е. Злотникова, В. А. Рябова, Н. М. Дюрика, Е. Д. Радченко, М. Е. Черныша, С. Н. Хаджиева и др.

Авторы выражают искреннюю признательность А. И. Владимирову, Р. З. Магарилу, А. Ф. Ахметову, В. М. Ракитскому, а также всем профессорам и преподавателям кафедры «Технология переработки нефти» РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина за ценные советы и рекомендации по подготовке данного издания.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

a_i — активность
C — концентрация веществ
CF — характеризующий фактор
D — коэффициент диффузии
E — энергия активации
F — поверхность соприкосновения реагирующих фаз
f — фактор жесткости
G — энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал, свободная энтальпия)
$G_м$; $G_р$; $G_ф$ — количество продукта, соответственно максимально теоретического, полученного в момент равновесия, фактического
$G_{п.р}$; $G_{ц.п}$ — количество вещества, вступившего в побочную реакцию, превратившегося в целевой продукт
$j_к$ — селективность катализатора
K — константа равновесия реакции; коксуемость сырья по Конрадсону
$K_з$; $K_р$ — коэффициент загрузки, рециркуляции
k — константа (коэффициент) скорости процесса
N_i — число молей
P — общее давление в системе
p_i — парциальное давление i-го компонента
R — газовая постоянная; критерий модифицирования
T — температура
V — реакционный объем
v — скорость процесса
x — глубина превращения сырья

δ — толщина диффузионного слоя
η — динамическая вязкость
ν — кинематическая вязкость
$\rho_с$; $\rho_{к\text{-}р}$ — плотность сырья, керосино-газойлевой фракции
τ — время контакта
$\varphi_к$ — доля объема реакционного пространства
$\chi_р$; $\chi_ф$ — выход продукта равновесный, фактический
ω_0 — скорость реакции на катализаторе

АВО — аппарат воздушного охлаждения
АВТ — атмосферно-вакуумная трубчатка
АГФУ — абсорбционно-газофракционирующая установка
АКМ — алюмокобальтмолибденовый катализатор
АНМ — алюмоникельмолибденовый катализатор
АТ — атмосферная трубчатка
АрУ — ароматические углеводороды
БДД — битум дорожный повышенной долговечности
БДУ — битум дорожный улучшенный
БК — блок компаундирования
БН — битум нефтяной
БНД — битум нефтяной дорожный
БНК — битум нефтяной кровельный
БО — блок окисления
БОС — биоочистные сооружения
БПК — биохимическая потребность в кислороде
БПС — блок подготовки сырья
ВВД — воздух высокого давления
ВОК — высокооктановые компоненты
ВСГ — водородсодержащий газ
ВТ — вакуумная трубчатка
ГК — гидрокрекинг
ГО — гидроочистка
ГПН — глубина переработки нефти
ГФУ — газофракционирующая установка
ДАО — деасфальтизированный остаток
ДИГ — деизогексанизатор
ДИПЭ — диизопропиловый эфир
ДКО — дистиллятный крекинг-остаток
ДСНС — дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы
ДСТ — дивинилстирольный термоэластопласт
ДТ — дизельное топливо
ЗДМ — закон действующих масс
ЗК — замедленное коксование
ИВ — индекс вязкости
ИЗА — индекс загрязнения атмосферы
ИЗПС — индекс загрязнения природной среды

ИК — индекс корреляции
ИОЧ — октановое число по исследовательскому методу
ИТК — истинные температуры кипения
КД — каталитическая дистилляция
КДГ — совместная каталитическая дистилляция и гидрирование диеновых углеводородов
КДЭ — каталитическая дистилляция эфиров
КК — каталитический крекинг
к.к. — конец кипения
ККФ — каталитический крекинг флюид (с псевдоожиженным слоем катализатора)
КПД — коэффициент полезного действия
КР; $КР_а$; $КР_б$ — каталитический риформинг, риформинг на ароматику, риформинг на бензин
КРУ — конденсационно-ректификационная установка
КТ — котельное топливо
КЦА — короткоцикловая адсорбция
ЛВГ — легкий вакуумный газойль
ЛГК — легкий гидрокрекинг
МН — магистральный нефтепровод
МОЧ — октановое число по моторному методу
МП — метилпентаны
МСКК — миллисекундный каталитический крекинг
МТАЭ — метил-*трет*-амиловый эфир
МТБЭ — метил-*трет*-бутиловый эфир
МЭА — моноэтаноламин
НИЭ — никелевый эквивалент
н.к. — начало кипения
НПЗ — нефтеперерабатывающий завод
НРК — непрерывная регенерация катализатора
ОИ — октановый индекс
ОЧ — октановое число
ПБВ — полимербитумные вяжущие
ПДВ — предельно допустимые выбросы
ПДК — предельно допустимая концентрация
ПДС — предельно допустимое содержание
ППФ — пропан-пропиленовая фракция
РКМ — рулонный кровельный материал; растворимое кислое масло
РТ — реактивное топливо
РФБ — реформулированный бензин
СБВ — серобитумные вяжущие
СВ — сточные воды
ТАМЭ — *трет*-амиловый эфир
ТВГ — тяжелый вакуумный газойль
ТКК — термоконтактный крекинг
ТМА — тяжелая многоядерная ароматика
ТУ — технический углерод
ТФК — твердая фосфорная кислота
УГ — утяжеленный гудрон
УЗК — установка замедленного коксования
УЗФ — ультразвуковая форсунка
УПР — упругость паров по Рейду
ФХТПУС — физико-химическая технология переработки углеводородного сырья
ХПК — химическая потребность в кислороде
ШФЛУ — широкая фракция легких углеводородов
ЭБК — эмульсия битумная катионная
ЭЛОУ — электрообезвоживающая и электрообессоливающая установка
ЭЧ — экологически чистый

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химическая технология переработки углеводородного сырья (ФХТПУС), характеризующаяся протеканием в системах физических процессов (тепло- и массообмена, сорбции и т.п.) наряду с химическими реакциями (конденсации, расщепления, замещения и др.), позволяет регулировать производство получаемых углеводородных смесей требуемого состава и качества. Это принципиально отличает ее от технологий, основанных на получении компонентов товарных нефтепродуктов физическими методами (без изменения структуры углеводородных молекул), например перегонкой с ректификацией, экстракцией, сорбцией и т. д.

Таким образом, углеводородный компонент, получаемый в результате ФХТПУС, при одинаковом, например, фракционном составе с компонентом, полученным физическим процессом, может существенно отличаться по физико-химическим свойствам, что и позволяет получать большинство современных товарных нефтепродуктов с необходимым уровнем качества. При физических процессах переработки сырья в составе получаемых продуктов имеются лишь природные (нативные) углеводороды и лишь в определенной концентрации (может несколько варьироваться при выработке товарного нефтепродукта методом компаундирования). ФХТПУС позволяет получать соединения уникального строения и тем самым вырабатывать товарные нефтепродукты с заданными свойствами.

Кроме того, процессы ФХТПУС (или деструктивные процессы) позволяют значительно расширить ресурсы большинства товарных нефтепродуктов, например моторных топлив. Так, использование определенных термогидрокаталитических процессов позволяет вырабатывать из традиционного нефтяного сырья на 20—25 % (мас.) больше высококачественных моторных топлив, чем при перегонке с ректификацией.

Итак, какие же процессы и технологии входят в круг так называемых вторичных, деструктивных, т.е. составляют предмет ФХТПУС. Условно взяв за основу классификации лишь повышенную температуру в реакционной зоне и участие катализаторов и водорода, можно выделить три основные группы процессов (рис. 1): 1) термические, 2) термокаталитические, 3) термогидрокаталитические.

Важнейшей частью современных НПЗ являются установки по квалифицированной переработке нефтезаводских технологических природных углеводородных газов в ценные компоненты товарных нефтепродуктов.

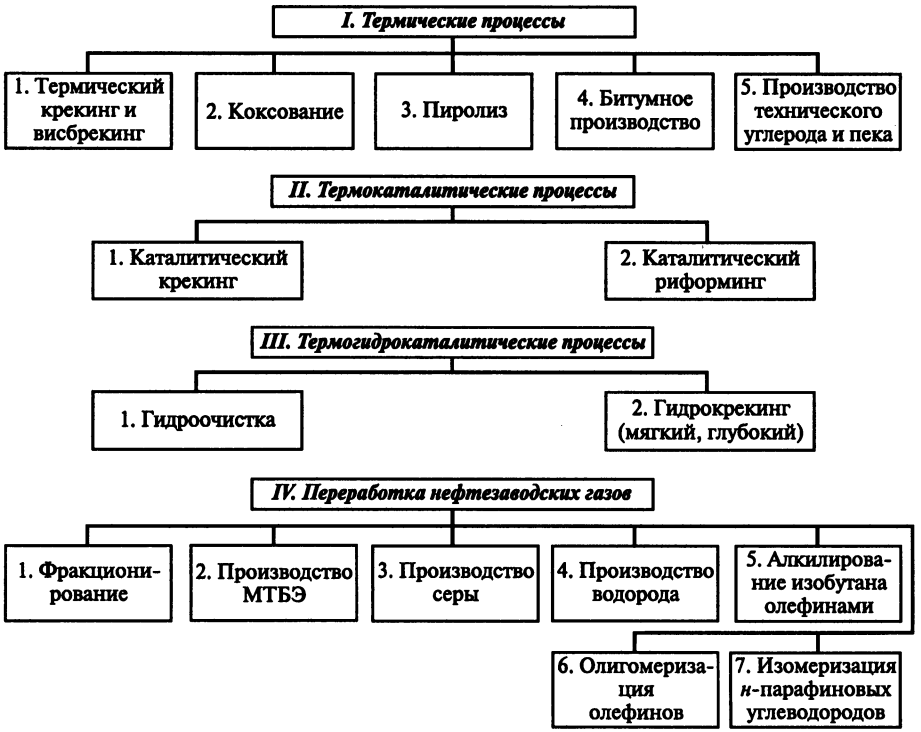


Рис. 1. Классификация физико-химических процессов переработки углеводородного сырья

Термические процессы. К числу термических процессов, проводимых при высоких температурах в зоне реакции (до 900 °С), относят (см. рис. 1): 1) термический крекинг и висбрекинг; 2) коксование; 3) пиролиз; 4) битумное производство; 5) производство технического углерода и пека.

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

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

Коксование — процесс термопереработки нефтяных остатков и их смесей с тяжелыми газойлями при невысоком давлении (до 0,2—

0,3 МПа) с целью производства дистиллятов, служащих сырьем для производства компонентов моторных топлив и нефтяного кокса с одновременным отбором жирного газа.

Пиролиз — жесткая форма термопереработки углеводородного сырья (от газообразного до жидкого) при температурах 700—900 °С и невысоком давлении с целью получения олефиносодержащего газа (сырья для процессов полимеризации, алкилирования и производства продукции нефтехимии).

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

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

Тенденция развития процессов термической деструкции (термокрекинга, висбрекинга, коксования, пиролиза) и их соотношение в регионах мира, как уже отмечалось, различны.

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

В России сложилась иная картина. Процесс коксования применяют в основном для удовлетворения потребностей в нефтяном коксе, при этом дистилляты коксования, как правило, не подвергают последующей деструктивной переработке. Достаточно сложное положение с производством в России наиболее ценных для алюминиевой и электродной промышленности видов нефтяных коксов (КНПС, КНПС-ЗК, КНПЭ) требует, на наш взгляд, принятия неотложных мер. Особенно остро стоит вопрос и с организацией производства игольчатого кокса для электродной промышленности.

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

Установки термического крекинга введены на российских НПЗ в основном до 60-х годов прошлого столетия. В настоящее время вряд ли целесообразно развитие этого процесса, поскольку вырабатываемые термокрекингом бензиновые и керосиновые фракции весьма низкого качества, а потребность в сырье для технического углерода может обеспечиваться за счет газойлей каталитического крекинга. Необходим и намечен перевод ряда установок термокрекинга с реконструкцией их на режим висбрекинга. Это, как и строительство новых (на базе современного оборудования) установок висбрекинга (для переработки «забалансового» гудрона) и замедленного коксования (для получения не только кокса, но и дистиллятов для последующей переработки), позволит создать более рациональную структуру термических процессов на российских НПЗ.

Однако кардинальным способом повышения потребительских свойств котельных топлив является применение в производстве технологий и оборудования прямого и непрямого гидрообессеривания и деметаллизации топочных мазутов (процессы UOP, IFP и других фирм).

Бензины деструктивных термических процессов для использования их в приготовлении товарных автобензинов должны быть подвергнуты очистке от сернистых соединений и каталитической гидроконверсии для удаления олефинов и повышения октановых характеристик.

Нефтеперерабатывающие и нефтехимические заводы России, имеющие в структуре бензиновые пиролизные установки для получения этилена и пропилена, сегодня решают вопросы поиска альтернативного сырья (замена прямогонного бензина на этан-пропановую и бутановую фракции) с целью увеличения потенциальных ресурсов сырья для товарных автобензинов.

На многих НПЗ России начато использование фракций C_2, C_3, C_4, C_5 и C_6 (предельных и непредельных) в качестве сырья нефтехимии и для производства высокооктановых изопарафиновых компонентов бензина. Перевод пиролиза на $\Sigma(C_2—C_3)$ вместо бензина более чем вдвое сокращает общий расход сырья на тонну получаемых моноолефинов; производство ароматических углеводородов в процессе «циклар» (фирма UOP) из газового сырья $C_3—C_4$ также высвобождает сырье для автобензинов.

Мощности производства нефтяных битумов в России составляют около 10 млн т/год (в США — 38,3 млн т/год), т.е. 0,57 т на 1 км^2 терри-

тории (Япония и Германия — около 16,0, Англия — 14,9, США — 4 т на 1 км^2) и загружены в настоящее время менее чем на 50 %. Нерентабельность, физический и моральный износ оборудования, проблемы сырьевого обеспечения и стандартизации продукции позволяют отнести российское битумное производство к разряду производств, требующих безотлагательной, коренной и масштабной реконструкции.

К такому же типу производств относится и производство технического углерода. После распада СССР объем производства технического углерода снизился почти в 4 раза. Основной причиной такого положения вещей стала невозможность полноценного сырьевого обеспечения производства и, как следствие, неконкурентоспособность продукции. При этом мировая промышленность вырабатывает более 7 млн т/год технического углерода с непрерывным совершенствованием технологии производства и качества продукции.

Термокаталитические процессы. Одновременное использование в переработке углеводородного сырья высоких температур (до 500 °С) и катализаторов характерно для термокаталитических процессов, к которым относят (см. рис. 1): 1) каталитический крекинг; 2) каталитический риформинг.

Каталитический крекинг тяжелых газойлевых фракций, нефтяных остатков, а также их смесей при температурах 470—540 °С на алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторах с целью получения высокооктановых компонентов бензина с одновременным образованием газа, обогащенного пропан-пропиленовой, бутан-бутиленовой, и газойлевой фракциями, является одним из важнейших деструктивных процессов, обеспечивающих углубление переработки нефти и выработку компонентов автобензина и дизтоплива. В мировой практике все новые вводы установок каталитического крекинга «флюид» осуществляют, как правило, с предварительным гидрооблагораживанием исходного сырья. В последние годы эта тенденция получила развитие и в России на установках Московского, Омского, Новоуфимского и Рязанского НПЗ.

Достигнутый же в целом в отечественной нефтепереработке уровень развития каталитического крекинга недостаточен для необходимого углубления переработки нефти. Целый ряд российских НПЗ не располагает процессом каталитического крекинга.

Развитие и совершенствование процесса ККФ на базе совместных технологий, оборудования и катализаторов могло бы способствовать повышению эффективности этого процесса и его более широкому применению на российских НПЗ.

Производство высококачественных экологически чистых автобензинов с учетом тенденций мирового опыта требует в настоящее время дооборудования российских установок каталитического крекинга (действующих и вновь проектируемых) блоками гидрофайнинга бензина, этерификации легкого бензина ККФ (н.к. — 100 °С) метанолом для снижения содержания олефинов, повышения октановых чисел, уменьшения разницы между ИОЧ и МОЧ (октановых чисел по исследова-

тельскому и моторному методу соответственно) и введения в углеводородный состав бензина кислородсодержащих соединений.

В технологических комплексах каталитического крекинга последнего российского поколения находит отражение мировая тенденция создания на базе жирных газов ККФ процессов производства МТБЭ (метил-*трет*-бутилового эфира) и алкилирования, однако в значительно меньших объемах. Фракции C_4 каталитического крекинга получают и используют не всегда рационально, а пропилен ККФ в качестве сырья для производства ценной высокооктановой добавки к бензинам — ДИПЭ (диизопропиловый эфир) — не используют вовсе, как и третичные изоолефины C_5—C_7 легкого бензина ККФ, этерифицируемого в мировой практике.

Каталитический риформинг — важнейший процесс производства из прямогонных бензиновых фракций высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и ароматических углеводородных фракций (для получения индивидуальных ароматических углеводородов) и водородсодержащего газа (для гидрогенизационных процессов). Современные установки работают при низком давлении (до 0,35 МПа) и с непрерывной регенерацией катализатора. Причем их в силу ряда эксплуатационных и экологических причин комбинируют с процессами изомеризации легких бензиновых фракций и удаления бензола.

В зарубежной нефтепереработке риформинг утрачивает свое былое значение в производстве товарных автобензинов. Снижение доли риформата при производстве реформулированных бензинов (см. с. 17) связано не только с ограничением содержания в них ароматических углеводородов, но и с неудовлетворительным распределением октановых характеристик катализата по фракциям. В связи с этим усиливается тенденция сочетания процесса риформинга с процессами удаления бензола и изомеризации легкого бензина C_5 —100 °С для повышения его октановых характеристик и снижения разницы между ИОЧ и МОЧ.

Бензиновый риформинг, ориентированный на производство высокооктанового компонента с ИОЧ 100—105 и максимальный выход водорода, необходимо комбинировать с процессами изомеризации легкого бензина и алкилирования в нем бензола пропиленом или этиленом.

Серьезный недостаток риформата как компонента современных автобензинов — большое различие (10—12 единиц) между ИОЧ и МОЧ, что снижает октановый индекс (ОИ), т.е. дорожное октановое число (среднее арифметическое между МОЧ и ИОЧ).

Еще одной современной тенденцией зарубежной нефтепереработки является модернизация установок риформинга с целью повышения выхода водорода без пропорционального увеличения выхода ароматических углеводородов.

Термогидрокаталитические процессы. Все более широкое вовлечение в переработку сернистого и высокосернистого углеводородного сырья с одновременным повышением требований к экологическим и эксплуа-

тационным характеристикам нефтепродуктов обусловливает широкое распространение термогидрокаталитических процессов (гидроочистка и гидрокрекинг), осуществляемых под давлением водорода.

Эти процессы квалифицируют в зависимости от их целевых назначений.

Первая группа процессов — гидроочистка — предназначена для очистки дистиллятного углеводородного сырья от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений. При очистке также происходит деструкция части [до 10 % (мас.)] сырья с разрывом структуры до 10 % (мас.) по С—С-связям. Такие процессы осуществляют при давлениях ВСГ в реакционной зоне в пределах 4—10 МПа.

В последние годы появилось значительное количество публикаций, свидетельствующих также об успешном использовании данных процессов для гидрооблагораживания остатков, содержащих значительные количества металлов и гетероэлементов.

Вторая группа термогидрокаталитических процессов — мягкий или легкий гидрокрекинг углеводородного сырья — проводится с целью как подготовки сырья для последующих технологических процессов, так и повышения выхода светлых нефтепродуктов в общем балансе перерабатывающего предприятия. При проведении таких процессов при давлениях 5—10 МПа выход светлых нефтепродуктов доходит до 50 % (мас.).

Третья группа термогидрокаталитических процессов — глубокий гидрокрекинг — проводится с целью повышения выхода светлых нефтепродуктов. При давлениях ВСГ выше 15 МПа такие процессы позволяют отбирать до 80 % (мас.) светлых нефтепродуктов, что свидетельствует о преимущественном протекании реакции крекинга углеводородных молекул по С—С-связям.

Гидроочистка — процесс удаления из углеводородных фракций и остатков нежелательных серо-, азот- и кислородсодержащих компонентов с одновременным гидрированием олефиновых соединений. Проводится при давлении водорода от 4 до 10 МПа с одновременным изменением структуры до 10 % углеводородов сырья. Большое значение для достижения требуемых потребительских свойств гидроочищенных реактивных и дизельных топлив приобрело совершенствование реакторного, сепарационного и печного оборудования процесса гидроочистки. Отечественные установки гидроочистки топлив от серы (но не от ароматических углеводородов) находятся на хорошем техническом уровне. Однако большинство действующих установок (более 50 % из них введено в эксплуатацию более 25 лет назад) рассчитано на работу до 3,0 МПа, так как ориентировано на устаревшие нормативы по содержанию серы в гидрогенизате и не предусматривает возможности глубокого гидрирования с целью его дearоматизации и деазотизации.

Новые требования к качеству авиакеросинов и дизельного топлива выдвигают задачу перехода от процессов простой сероочистки к процессам глубокой гидроочистки, т.е. комплектации установок реактор-

ным оборудованием для работы под давлением от 4 до 10 МПа в зависимости от состава и происхождения сырья.

Гидрокрекинг — универсальный процесс переработки дистиллятного и остаточного сырья. Проводится при высоком (> 15 МПа) и среднем (< 10 МПа) давлении водородсодержащего газа со структурным превращением углеводородов сырья и образованием широкого ассортимента продуктов (от бензиновых до вакуумных дистиллятов). Позволяет гибко изменять в зависимости от спроса выходы отдельных дистиллятов.

Наибольшее распространение процесс гидрокрекинга получил в США и Западной Европе — в технологической структуре мощность гидрокрекинга относительно первичной переработки составляет соответственно: в США — 8 %, в Западной Европе — 5,6 %. Без сомнения, решение приоритетной проблемы — углубление переработки нефти в России — связано со строительством установок гидрокрекинга вакуумных газойлей и мазутов.

Переработка нефтезаводских газов. К процессам переработки нефтезаводских газов можно отнести следующие (см. рис. 1): 1) фракционирование; 2) производство МТБЭ; 3) производство серы; 4) производство водорода; 5) алкилирование изобутана олефинами; 6) олигомеризация олефинов; 7) изомеризация *н*-парафиновых углеводородов.

Алкилирование олефинов C_3—C_5 изобутаном осуществляют при температурах 5—40 °С на кислотных жидких или твердых катализаторах с целью получения алкилата (алкилбензина) — ценного высокооктанового компонента автомобильных бензинов.

Процесс алкилирования олефинов изобутаном с получением алкилбензина (технического изооктана — 2, 2, 4-триметилпентана) в российской нефтепереработке развит явно недостаточно в технологии производства автобензинов по сравнению с зарубежной практикой.

Так, если мощность алкилирования и изомеризации по продукту в нефтепереработке США составляет 9 % от мощности первичной переработки нефти, в регионе Западной Европы — 4,6 %, то в России она не превышает 0,4 %.

Алкилат играет значительную роль в производстве суммарного автобензина в США, и его значение повышается в других регионах мира по мере увеличения мощности конверсионных процессов. В последние годы в США производство алкилата составило 11—13 % от объема суммарного бензина, хотя в Европе среднее содержание его в суммарном бензине намного меньше — около 3 %. Однако тенденция роста потребности на высокооктановые неэтилированные автобензины увеличивает спрос на алкилбензин. Рост общей потребности в автобензинах требует увеличения мощности каталитического крекинга, что в свою очередь создает условия для ввода в эксплуатацию новых установок алкилирования.

В связи с этим основной проблемой процесса алкилирования становится использование в качестве катализатора жидких кислот, что потенциально создает трудноутилизируемые отходы или выбросы.

Одно из перспективных достижений последних лет в получении алкилбензинов — процесс алкилирования на твердом катализаторе, над созданием которого работают многие нефтехимические компании мира.

Фирмой «Haldor Topsoe» (Дания) разработан способ алкилирования в подвижном слое кислотного катализатора на твердом носителе, что позволило устранить основной недостаток процесса алкилирования в неподвижном слое катализатора: трудности его регенерации при быстрой отработке.

Американской компанией «Conoco» совместно с «Neste» (Финляндия) разработан промышленный процесс алкилирования на твердом катализаторе. По данным этих фирм, внедрение такого процесса позволит отказаться от используемых в настоящее время установок на жидких катализаторах H_2SO_4 и HF, для которых характерны опасные выбросы и вредные отходы, требующие утилизации. Процессы разрабатываются с таким расчетом, чтобы можно было применить аналогичные решения при реконструкции действующих «кислотных» установок алкилирования с переводом их на твердые катализаторы.

В последние годы над созданием процесса алкилирования на твердом подвижном катализаторе (суперкислотном) работает фирма UOP, предлагающая в настоящее время процесс под названием «Алкилен».

Потребность в алкилате — наиболее ценном компоненте современных автобензинов — во всех странах мира существенно возрастает. Это связано с необходимостью производства нового товарного продукта — р е ф о р м у л и р о в а н н о г о б е н з и н а, предусматривающего ограничения и ужесточение требований по ряду показателей (давление насыщенных паров, фракционный состав, содержание ароматических углеводородов, бензола, олефинов, серы, обязательная добавка кислородсодержащих соединений и моющих присадок). Различные марки реформулированного бензина США и Западной Европы содержат 18—24 % алкилата против 6—12 % в традиционных бензинах.

Соответственно потребностям значительно увеличиваются мощности процессов алкилирования.

Положение дел в российской нефтепереработке не соответствует сегодня этой мировой тенденции.

Изомеризация — один из самых рентабельных процессов получения высокооктановых и экологичных компонентов автобензинов из низкооктановых бензиновых фракций C_5—100 °С при температурах 110—150 °С на твердых катализаторах на основе оксидов алюминия (хлорированные); циркония, олова, титана или железа (сульфированные), содержащих платину, при избыточном давлении водорода 1,4—4,2 МПа. Об этом свидетельствует тенденция широкого применения в зарубежной нефтепереработке изомеризации для повышения октановых чисел бензина C_5 — 100 °С путем перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом.

Изомеризация, извлекая из состава бензинов низкооктановые фракции C_5—100 °С (МОЧ 65—75) и возвращая в бензиновый фонд компонент

с МОЧ 82—87, обеспечивает существенный эффект прироста октановых чисел при снижении содержания в бензинах избыточной «ароматики».

Важнейшим потребительским свойством изомеризатов, как и алкилатов, считается минимальная разница между октановыми числами по исследовательскому и моторному методу (2—3 пункта).

В российской нефтепереработке производится недостаточно изомеризата, необходимого для выпуска современных автобензинов. В ближайшей перспективе только на семи НПЗ (из 26 действующих в России) ведутся работы по использованию процесса изомеризации в производстве бензинов.

В то же время в мировой нефтепереработке суммарная мощность процессов изомеризации превышает 50 млн т в год, из них более 50 % установок в США и до 30 % — в Западной Европе.

Технология изомеризации ряда фирм представляет возможность широкого выбора вариантов переработки различного сырья в соответствии с различными требованиями НПЗ. Сырьем могут быть бензины прямой гонки, бензины-рафинаты (после экстракции ароматических углеводородов), бензины риформинга (фракция до 100—105 °С), бензины гидрокрекинга, непосредственно фракции C_5—C_6 и C_5—C_7, полученные из газового конденсата, ШФЛУ или другого сырья.

Предлагается несколько вариантов процесса: безрецикловые и с рециркуляцией различной производительности, обеспечивающие прирост октанового индекса по сравнению с сырьем на 15—25 пунктов, т.е. достижение ОИ изомеризата на уровне 85—90 пунктов.

В целом изомеризация считается эффективным способом снижения содержания ароматических углеводородов и олефинов в бензине при повышении его октановых характеристик и минимальной стоимости достигаемого результата.

Изомеризат C_5—C_7 становится по существу вторым после алкилата (а также изомера 2,2,4-триметилпентана) компонентом, который может вовлекаться в товарные бензины без нарушения требований новых нормативных спецификаций. Повышая октановые числа фракций от н.к. до 100 °С и выравнивая значения октанового индекса по всему фронту выкипаемости бензина, изомеризат является важнейшим составным компонентом современных и перспективных автобензинов.

Полимеризация (олигомеризация) этилена, пропилена и бутиленов предназначена для получения компонентов моторных топлив, сырья для производства моющих средств, масел и полимеров. Процесс осуществляется в присутствии катализатора (фосфорная кислота на кизельгуре, серная кислота, хлористый алюминий или др.) при температурах 160—230 °С и давлении до 6 МПа. В современной нефтепереработке технологические установки по олигомеризации олефиносодержащих газов с установок каталитического крекинга и пиролиза предназначены для производства компонентов реактивных топлив и высокооктановых автомобильных бензинов.

Перечисленные процессы составляют производственный потенциал

современной мировой нефтепереработки, представленной около 700 нефтеперерабатывающими предприятиями различной мощности и профиля: топливного, топливно-масляного, топливно-нефтехимического и топливно-масляно-нефтехимического.

Направления развития мировой и отечественной нефтепереработки обусловливают следующие важнейшие тенденции: углубление переработки нефти, повышение ее рентабельности и экологической чистоты с одновременным повышением эксплуатационных характеристик нефтепродуктов.

Удельный вес регионов в формировании технологической структуры мировой нефтепереработки приведен в табл. 1.

Таблица 1. Производственный потенциал современной мировой нефтепереработки по процессам*

Мощности по процессам, млн т	Северная Америка (191)**	Западная Европа (110)**	СНГ и страны Балтии (46)**	Ближний и Средний Восток (52)**
Первичная переработка	970	732	440	301
Каталитический крекинг	326	113,7	26,5	14,5
Гидрокрекинг	84,4	37,2	1,6	27
Термический крекинг и висбрекинг	21,3	91,1	18,2	20,0
Коксование	112,3	18,6	12,0	5,6
Каталитический риформинг	180,7	96,5	46,0	27,6
Гидроочистка	490,0	259,0	145,1	66,0
Гидрооблагораживание	93,0	127,0	6,2	66,0
Алкилирование	48,1	8,9	1,98	1,34
Изомеризация	23,4	16,81	0,5	1,75
Производство масел	13,2	7,9	6,7	1,74
Производство битума	51,5	27,6	14,4	4,4
Производство кокса	33,5	4,0	3,2	1,11

* По данным агентства Инфо ТЭК-КОНСАЛТ.

** Количество НПЗ без учета небольших заводов.

В последние годы нефтеперерабатывающая промышленность в большинстве регионов мира развивается под давлением экологического фактора. Значительные капиталозатраты на создание и развитие производств высококачественных (экологически чистых) нефтепродуктов были связаны именно с реализацией природоохранных проектов. В целом при росте мощностей первичной переработки за последние 10 лет на 7 % мощности процессов гидроочистки нефтепродуктов возросли на 18,3 %, гидрокрекинга — на 31 %, необходимого для этих процессов производства водорода — на 54 %.

Тенденция роста мощности процессов гидрообессеривания, гидродеароматизации и деазотизации моторных топлив тесно сочетается с углублением переработки нефти. Наряду с гидрокрекингом во многих

регионах и странах мира (в том числе в России) наблюдается рост мощностей каталитического крекинга в псевдоожиженном слое подвижного катализатора и висбрекинга (последнего — за исключением США, где широко развито коксование и снижено потребление топочного мазута). Мощности каталитического крекинга в составе мировой нефтепереработки за 5 лет возросли на 124 млн т, или более чем на 20 %, а по висбрекингу — на 45,7 млн т, или на 28 % по отношению к 1993 г.

В связи с переходом большинства стран мира на производство реформулированных автобензинов в структуре мировой нефтепереработки значительно увеличены мощности процессов изомеризации — на 8,6 млн т, или на 21 %, и производства кислородсодержащих ВОК (высокооктановых компонентов) — на 30,4 % в пересчете на МТБЭ. Развитие процесса риформинга при этом осуществлялось преимущественно благодаря использованию установок низкого давления с непрерывной схемой регенерации катализатора.

Продолжается наметившаяся ранее в мировой нефтепереработке тенденция укрупнения нефтеперерабатывающих заводов.

Во многих странах, где развита и быстро развивается экономика, существенно возрастает потребление качественных нефтепродуктов и наблюдается значительный сдвиг в структуре вторичных процессов, углубляющих нефтепереработку и улучшающих потребительские свойства продукции (табл. 2).

Таблица 2. Структура физико-химических технологических процессов зарубежной и российской нефтепереработки, % от объема первичной переработки нефти

Основные процессы	Россия	США	Западная Европа
Каталитический крекинг	6,3	36	15,5
Гидрокрекинг	2,9	9	5,1
Термо- и висбрекинг	5,4	0,6	12,5
Коксование	2,1	13,5	2,5
Риформинг:			
всего	11,3	19,4	13,2
в том числе с непрерывной регенерацией	0,7	5,6	4
Гидроочистка и гидрооблагораживание:			
дизтоплив и керосинов	21,9	22,4	22,5
сырья каталитического крекинга	2,2	9,9	3,3
тяжелого газойля	—	2,2	4,6
нефтяных остатков	—	1,9	0,8
Алкилирование	0,09	5,7	1,2
Изомеризация	0,2	2,7	2,3
Производство МТБЭ и других ВОК	0,06	0,7	0,3
Производство масел	1,5	1,4	1,1
Производство битума	3,8	5,2	3,8
Процессы, углубляющие нефтепереработку	19,5	65,7	40,5
Процессы, повышающие качество нефтепродуктов	35,8	66,9	48,2
Итого	55,2	132,6	88,7

Выбор схем развития НПЗ в Америке и других регионах мира ориентирован на требования рынка.

Наиболее технологически развитой, экологически и экономически совершенной считается нефтеперерабатывающая промышленность Северной Америки, в частности Соединенных Штатов. НПЗ США имеют самый высокий коэффициент развития технологий: общая мощность основных вторичных процессов относительно мощности первичной переработки нефти составляет более 130 % (в Японии — 110, в Западной Европе — около 90, в России — 55 %).

Основная тенденция последних лет в нефтепереработке США — развитие производств экологически чистых автобензинов, керосинов и дизельных топлив. По мере расширения использования в теплоэнергетике США природного газа падает спрос на котельное топливо. Важнейший приоритетный продукт нефтепереработки — автобензин. Рост автопарка увеличивает потребность в высокооктановых ЭЧ-автобензинах на 1—1,2 % в год.

В Западной Европе преимущественным стимулом развития нефтепереработки является увеличение рыночного спроса на ЭЧ-дизтопливо (примерно на 2 % в год), на неэтилированный высокооктановый автобензин АИ-95-98, а также на малосернистое печное и котельное топливо.

В Азиатско-Тихоокеанском регионе наблюдаются в целом высокие темпы роста потребления всех видов нефтепродуктов и соответствующий рост мощностей первичной переработки и необходимых вторичных процессов. Высокими темпами развивается нефтепереработка Южной Кореи, а также Китая.

Несмотря на различия в конкретной ориентировке региональных рынков, развитие нефтепереработки во всех странах мира идет в условиях значительного ужесточения требований экологического законодательства, начатого в США, продолженного в Японии и странах Западной Европы и воспринятого в настоящее время в других регионах и в России.

Многие европейские фирмы полагают, что вместо развития сложной дорогостоящей цепочки мощностей вакуумной дистилляции мазута, гидроочистки вакуумного газойля, каталитического крекинга, коксования и висбрекинга гудрона с учетом новых достижений в гидропроцессах целесообразнее (во всяком случае, энергетически) без вакуумной перегонки непосредственно мазут подвергать гидроочистке и последующему каталитическому крекингу (мазут → гидроочистка → ККФ → продукты).

Ни в одной стране мира нет такого бурного развития процессов алкилирования и изомеризации в производстве автобензинов, как в США. Так же как и развития процесса гидрокрекинга для производства дизельных, реактивных топлив и масел. В последние годы лишь в нефтепереработке Японии произошло принципиально важное и существенное развитие процессов гидроочистки (в частности, вторичных

дизельных фракций, печных топлив и нефтяных остатков). По этим процессам в удельном отношении к мощности переработки нефти Япония превысила достижения США, уступая им в два раза по общей мощности.

Гидрооблагораживание и гидрообессеривание тяжелых газойлей и мазутов (в использовании этих процессов лидирует Япония) в последнее десятилетие применяют и развивают наряду с США ряд других стран.

Кроме того, если нефтепереработка США и Японии располагает более чем достаточными мощностями для производства ЭЧ (экологически чистых) дизельных топлив (содержание серы менее 0,05, «ароматики» менее 15 %), то некоторым странам Западной Европы и России предстоит еще существенно развивать гидроочистку средних дистиллятов как прямогонного, так и вторичного происхождения, в особенности для гидродеароматизации последних.

Важное значение для нефтепереработки России имеет также развитие процесса гидрокрекинга, позволяющего обеспечить выработку ЭЧ-реактивных и дизельных топлив, бензина для дальнейшей переработки в совмещенных процессах каталитического риформинга с изомеризацией, бессернистого остатка для печных и котельных топлив, и все это — без привлечения дополнительных ресурсов нефти.

Технический прогресс в производстве смазочных масел связан с растущим спросом на высококачественные универсальные базовые масла с высоким (выше 110) индексом вязкости, низкой испаряемостью при заданном уровне вязкости и хорошей приемистостью к присадкам. Этим требованиям в полной мере соответствуют базовые масла, получаемые в процессе гидрокрекинга (изокрекинга) и гидродепарафинизации (изодепарафинизации — гидроочистки) нефтяного сырья из любых нефтей. Для нефтей среднего качества и тем более высококачественных нефтей (содержащих в потенциале углеводороды с ИВ выше 110) для производства требуемой универсальной базовой масляной основы достаточно применения перед экстракцией процесса гидрооблагораживания сырья (при давлении не ниже 8 и в пределах до 12 МПа в зависимости от качества исходного сырья).

Наиболее серьезным недостатком существующих в России технологических схем по производству высокоиндексных базовых масел является их зависимость от качества исходных нефтей. Решение этой проблемы целесообразно осуществлять в два этапа. Первый этап — качественная подготовка сырья к экстракции (за счет сужения фракционного состава дистиллятного и остаточного сырья) и комбинирование ее с процессом гидрооблагораживания. Для этого достаточно дооборудовать действующие маслоблоки головной установкой гидрооблагораживания вакуумного газойля (или смеси масляных погонов) глубокого отбора от гудрона, скомбинированной в единый блок с вакуумной подготовкой узких масляных фракций из гидрооблагороженного при 8—12 МПа масляного сырья. Гидрированный остаток от получения гидровакуум-

ных дистиллятов узкого фракционного состава, выкипающий выше 490 °С, целесообразно направить на смешение с гудроном, обеспечивая подготовку высокопотенциального сырья для процесса деасфальтизации пропаном. Это приводит к увеличению выхода базовых масел и их индекса вязкости, а также производительности установок по всей технологической цепи производства. На втором этапе необходимо применение процессов гидро- и изокрекинга при высоких давлениях: 15—25 МПа. Создание таких процессов и оборудования необходимо для перспективного развития производства смазочных масел в России.

Одной из явно выраженных тенденций развития мировой нефтепереработки, присущей большинству регионов и стран мира, становится все более тесная кооперация нефтепереработки с промышленностью нефтехимии и органического синтеза.

Непосредственно в нефтепереработке в производстве моторных топлив наиболее явно наметилась тенденция обеспечения в технологиях новых требований экологического законодательства в сочетании их с требованиями эксплуатационных характеристик топлив (реформулированные высокооктановые автобензины, ЭЧ-дизельные и котельные топлива).

Нефтеперерабатывающая промышленность России состоит сегодня из 26 крупных нефтеперерабатывающих заводов, входящих в состав более 10 вертикально интегрированных нефтяных компаний; 6 специализированных нефтемаслозаводов по выпуску смазок, присадок и спецмасел, 2 предприятий по переработке сланцев, 7 специализированных заводов по производству катализаторов для нефтепереработки.

По возрастной структуре из 26 НПЗ 8 введено в действие до 1950 г., 13 — в 50—60-е гг., 3 — в 60—70-е гг., 1 — в 1983 г., 1 — в 1987 г. Единичная мощность заводов находится в диапазоне от 1,5 до 19,5 млн т в год.

Глубина переработки нефти на предприятиях России в 2006 г. составила около 71,3 % при объемах переработки 217 млн т.

В развитых странах глубина переработки нефти достигает 85—90 %. Такое различие показателей объясняется низкой долей мощностей углубляющих процессов на отечественных заводах, которая не превышает 13 % от мощностей по переработке нефти (55 % — на заводах США). Вследствие этого на российских заводах ограничена возможность выработки моторных топлив, в то время как производство топочного мазута составляет более 30 % от объема перерабатываемой нефти. Количество вырабатываемых российскими нефтяными компаниями нефтепродуктов также не в полной мере отвечает современным мировым требованиям. Выход светлых нефтепродуктов составляет: 15,6 % автобензина, 28,3 % дизтоплива (соответственно в ЕЭС более 20 и 35 %).

Повышение эффективности экспорта жидкого топлива, а также задачи оздоровления экологической обстановки в России требуют резкого улучшения качества производимых топлив и гармонизации российских стандартов с европейскими. Значительно ужесточены европейские требования по содержанию серы: в автобензине до 150 и 50 ppm (рос-

сийские ГОСТы 0,1 и 0,05 %, или 1000 и 500 ppm), в дизельном топливе до 350 ppm (российский ГОСТ 0,5 и 0,2 %, или 5000 и 2000 ppm).

Главным направлением развития нефтепереработки остается коренная реконструкция и модернизация НПЗ с опережающим строительством мощностей по углублению переработки нефти, повышению качества нефтепродуктов, производству катализаторов.

Целевой задачей отрасли является также обеспечение сырьем нефтехимической промышленности (прямогонный бензин, ароматические углеводороды, мономеры, сырье для сажи и др.).

Решение поставленных задач осуществляется благодаря опережающему строительству и модернизации технологических комплексов по углублению переработки нефти (каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование остатков, висбрекинг, производство битума). Кроме этого в области повышения качества нефтепродуктов предусматривается внедрение современных технологий по каталитическому риформированию бензинов, гидроочистке дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей, изомеризации, алкилированию, гидродепарафинизации и дearоматизации, получению кислородсодержащих высокооктановых добавок.

И в заключение несколько слов о решающем сегодня экономическом факторе, обусловливающем целесообразность строительства или реконструкции той или иной технологической установки, того или иного нефтеперерабатывающего предприятия. В начале 80-х годов прошлого столетия группой экономистов и бизнесменов было установлено влияние состава оборудования и набора установок, эксплуатируемых на НПЗ, на уровень рыночных цен на нефть и нефтепродукты. Так, по разработанной В. Е. Нельсоном шкале коэффициентов сложности технологических установок (капиталовложений на строительство единичной установки, отнесенных к соответствующей величине для установки первичной переработки нефти, сложность которой принята за единицу) можно оценить зависимость стоимости нефтепереработки от ее сложности, определяемой набором процессов, с учетом эффекта масштаба производства. Такой подход позволяет рассчитать в конечном итоге возможности получения нефтепереработчиком максимальной маржи (прибыли). Это особенно важно для условий рынка, где стоимость сырья, цена продукта и размер прибыли постоянно меняются. Значимость такого подхода увеличивается в периоды отрицательной маржи переработки нефти.

Глава 1
ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ДЕСТРУКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Для технологического процесса деструктивной переработки углеводородного сырья (УВС) характерно необходимое рациональное сочетание целого ряда различных параметров — температуры, давления, использования катализаторов, реагентов и т.д. Кроме того, многокомпонентность и сложность состава сырья требуют специальных методов его подготовки, учета фазового состояния и тепловых эффектов в зонах реакции и разделения продуктов, возможности протекания побочных реакций и т.д.

Ряд особенностей физико-химической (деструктивной) технологии переработки углеводородного сырья требует наличия специального технологического оборудования (реакторов, печей, сепараторов и др.) с четко определенными направлениями и объемами тепло- и массопотоков. Специальные требования предъявляются к такой переработке углеводородного сырья и с экологических позиций, положений пожаро- и взрывобезопасности.

1.1. Теоретические основы и классификация процессов

Принято считать, что с позиций изменения структуры молекул углеводородного сырья процессы переработки нефти делятся на физические (без изменения структуры молекул: перегонка, экстракция, кристаллизация, адсорбция и др.) и физико-химические (термолиз, катализ, крекинг, конденсация и др.), сопровождающиеся молекулярно-структурными изменениями состава, а следовательно, и свойств углеводородного сырья.

Все деструктивные процессы переработки углеводородного сырья сопровождаются фазообразованием (испарение, катализ, крекинг и др.). Одна из задач физико-химической технологии — оптимизация дисперсности сырья с целью регулирования фазообразования, т.е. интенсификации нефтетехнологических процессов и получения продуктов требуемого качества.

Важнейшее значение для процессов фазообразования имеет соотношение в углеводородном сырье низко- и высокомолекулярных компо-

нентов. Оптимизация этого соотношения — один из важнейших технологических рычагов регулирования параметров нефтетехнологических процессов и качества продукции. Практически такое регулирование осуществляется методом компаундирования или обработкой углеводородного сырья энергетическими полями (ультразвуковым, электромагнитным и др.).

Велика роль температуры в процессах фазообразования. Ее изменение сопровождается структурными превращениями из свободнодисперсного в связнодисперсное состояние, и в некоторых случаях имеют место обратные превращения. Изменение давления в системе (особенно включающей газообразную фазу) существенно влияет на гидродинамические характеристики массообменных процессов в результате изменения межфазной поверхности.

Краеугольный камень в теории регулирования дисперсности углеводородного сырья — научно обоснованная целесообразность его переработки в активированном состоянии, т.е. в состоянии оптимальной дисперсности.

Теоретически установлено и экспериментально подтверждено, что изменение дисперсности углеводородного сырья в зависимости от воздействия (величины того или иного энергетического поля, количества и природы активирующей добавки и др.) носит полиэкстремальный характер, а точки экстремумов значений дисперсности и определяют состояние активирования систем. Причем для большинства физико-химических процессов переработки углеводородного сырья такой оптимум дисперсности связан с минимизацией размеров дисперсных частиц, сопровождающейся ростом межфазной поверхности массопереноса (крекинг, термоокисление и др.).

Суммарный технологический процесс может быть разделен на следующие взаимосвязанные элементарные процессы (стадии): 1) подвод реагирующих компонентов в зону реакции; 2) химические реакции; 3) разделение и отвод полученных продуктов из зоны реакции.

Подвод реагирующих компонентов в зону реакции совершается в результате молекулярной диффузии или конвекции. При интенсивном перемешивании компонентов конвективный перенос называют *турбулентной диффузией.*

Физико-химическая технология, как правило, связана с многофазными системами. Под системой понимают группу веществ, находящихся в любом взаимодействии, а под фазой — совокупность однородных частей системы, одинаковых по составу, химическим и физическим свойствам и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела.

В многофазных системах подвод реагирующих компонентов может совершаться абсорбцией, адсорбцией или десорбцией паров или газов, конденсацией паров, плавлением твердых веществ или растворением их в жидкости, испарением или возгонкой. Эта стадия перехода реаги-

рующего компонента из одной фазы в другую во многих случаях представляет собой наиболее медленный этап технологического процесса и определяет общую его скорость. Межфазный переход по существу является сложным диффузионным процессом.

К числу таких ФХТПУС относится большинство термических, термокаталитических и термогидрокаталитических процессов.

Химические реакции составляют основу физико-химического технологического процесса. Химическое превращение вещества проходит через ряд последовательных (а иногда и параллельных) химических реакций, в результате которых образуется *основной продукт*, а также *побочные продукты* (материалы, имеющие народнохозяйственное значение) и *отходы* производства. Побочные продукты и отходы производства образуются в результате как основных, так и побочных реакций между основными веществами и примесями, наличие которых в исходном сырье неизбежно. Обычно при рассмотрении производственных процессов учитываются не все реакции, а лишь те из них, которые имеют определяющее влияние на качество и количество получаемых основных продуктов.

Отвод полученных продуктов из зоны реакции может осуществляться так же, как и подвод реагирующих компонентов, т.е. диффузией или конвекцией, которые в основном определяют переход вещества из одной фазы в другую

Суммарная скорость процесса определяется скоростью перечисленных элементарных стадий. Как правило, эти элементарные процессы протекают с различной скоростью. Поэтому общая скорость процесса лимитируется скоростью наиболее медленной стадии. Если наиболее медленно происходит сама химическая реакция и она лимитирует суммарную скорость, то процесс протекает в *кинетической области.* Для ускорения таких процессов технологи изменяют те факторы, которые более всего влияют на скорость химической реакции, увеличивая, например, концентрацию исходных компонентов, температуру, давление, применяя катализаторы. Если общую скорость процесса лимитирует подвод реагирующих компонентов или отвод продуктов реакции, то процесс протекает в *диффузионной области.* Для ускорения таких процессов стремятся увеличить скорость диффузии усилением перемешивания (турбулизацией реагирующей системы), диспергированием фаз, повышением температуры и концентрации, гомогенизацией системы, т.е. переводом многофазной системы в однофазную, и т.д. Если скорости всех стадий технологического процесса соизмеримы — процесс протекает в так называемой переходной области, то для увеличения скорости такого процесса необходимо прежде всего воздействовать на систему теми факторами, которые увеличивают как диффузию, так и скорость химической реакции, например повышением концентрации реагирующих веществ и температуры.

Знание основных закономерностей физико-химической технологии дает возможность установить оптимальные условия процесса,

проводить его наиболее эффективно с максимальным выходом, обеспечить получение продуктов высокого качества. Технолог пользуется основными закономерностями при анализе существующего производства для его улучшения, и в особенности — при организации нового процесса.

Технологический режим — совокупность основных факторов (параметров), влияющих на скорость процесса, выход и качество продукта. Для большинства ФХТПУС основные параметры технологического режима: температура, давление, применение катализатора и активность его, концентрации взаимодействующих веществ, способ и степень перемешивания реагентов.

Параметры технологического режима определяют принципы конструирования соответствующих реакторов. Оптимальному значению параметров технологического режима соответствует максимальная производительность аппаратов и наибольшая производительность труда персонала, обслуживающего процесс. Поэтому характер и значение параметров технологического режима положены в основу классификации технологических процессов. Однако все параметры технологического режима взаимосвязаны и в определенной степени обусловливают друг друга. Значительное изменение одного из параметров влечет за собой резкое изменение оптимальных значений других параметров режима. Поэтому четкая классификация технологических процессов по значениям всех без исключения параметров режима была бы очень сложна и нецелесообразна. Необходимо выбирать параметры, оказывающие решающее влияние.

На конструкцию аппаратов и скорость процессов сильно влияют способ и степень смешения реагентов. В свою очередь, способ и интенсивность перемешивания реагирующих масс зависят от агрегатного состояния последних. Именно агрегатное состояние реагирующих веществ определяет способы их технологической переработки и принципы конструирования аппаратов. По этому признаку все системы взаимодействующих веществ и соответствующие технологические процессы делятся на гомогенные (однородные) и гетерогенные (неоднородные).

В *гомогенных системах* все реагирующие вещества находятся в одной какой-либо фазе: газовой (Г) или жидкой (Ж).

Гетерогенные системы включают две или большее количество фаз. Например, двухфазные системы: газ–жидкость (Г–Ж), газ–твердое тело (Г–Т), несмешивающиеся жидкость–жидкость (Ж–Ж), жидкость–твердое тело (Ж–Т) и твердое тело — твердое тело (Т–Т). В производственной практике наиболее часто встречаются системы Г–Ж, Г–Т, Ж–Т. Нередко приходится иметь дело с многофазными гетерогенными системами, например Г–Ж–Т (термокаталитические процессы).

В промышленной практике гетерогенные процессы более распространены, чем гомогенные. При этом, как правило, гетерогенный этап

процесса (массопередача) имеет диффузионный характер, а химическая реакция происходит гомогенно в газовой или жидкой среде. Однако в ряде производств протекают гетерогенные реакции на границе Г–Ж, Г–Т, Ж–Т, которые и определяют общую скорость процесса (например, термокаталитические процессы).

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

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

Химические превращения веществ сопровождаются тепловыми процессами. Теплообменные устройства составляют значительную часть технологических схем производства и во многих случаях имеют большое значение в конструкции реактора. Поэтому при дальнейшем описании общих закономерностей целесообразно отдельно рассматривать экзотермические процессы, протекающие с выделением теплоты, и эндотермические, протекающие с поглощением теплоты.

1.2. Технологические основы процессов

РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИЙ

Теоретически все реакции обратимы, т.е. в зависимости от условий могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Однако во многих из них равновесие смещено полностью в сторону продуктов реакции, и обратная реакция практически не протекает. Поэтому технологические процессы делят на обратимые и необратимые. Необратимые процессы протекают лишь в одном направлении.

Все обратимые процессы стремятся к равновесию, при котором скорости прямого и обратного процессов уравниваются, в результате чего соотношение компонентов во взаимодействующих системах остается неизменным до тех пор, пока не изменятся условия протекания процесса. При изменении таких технологических параметров, как температура, давление, концентрация реагирующих веществ, равновесие нарушается и процесс может протекать в том или ином направлении вновь до наступления равновесия. Количественно состояние равновесия описывается в соответствии с *законом действующих масс (ЗДМ): при постоянной температуре и наличии равновесия отношение произведения действующих масс продуктов реакции к произведению действующих масс исходных веществ есть величина постоянная,* называемая константой равновесия *K*.

При вычислении K можно применять парциальные давления компонентов p_i, концентрации C_i или числа молей N_i. Соответственно получают K_p; K_C; K_N. Рассмотрим выражения для констант равновесия на примере реакции конденсации (присоединения):

$$aA + bB \leftrightarrow dD \pm \Delta H, \tag{1.1}$$

где a, b, d — стехиометрические коэффициенты; ΔH — тепловой эффект реакции при постоянном давлении ($q_p = -\Delta H$). Подобного рода реакцию можно рассматривать как модельную, поскольку она типична для таких процессов, как окисление SO_2 и CO; абсорбция многих газов (SO_3, SO_2, CO_2) водой; коксование, алкилирование и др.

Если вещества A, B и D — газы, то при $T = \text{const}$

$$K_p = p_D^{*d} \Big/ \left(p_A^{*a} p_B^{*b}\right) = \text{const}, \tag{1.2}$$

где p_i^* — равновесные парциальные давления i-го компонента.

Если в реакции большой избыток одного из реагирующих веществ, то концентрацию (парциальное давление) этого избыточного компонента можно считать величиной постоянной. Тогда выражение для константы равновесия, например для модельной реакции (1.1) при избытке компонента B при $T = \text{const}$, будет следующим:

$$K'_p = K_p p_B^{*b} = p_D^{*d} / p_A^{*a} = \text{const}. \tag{1.3}$$

Влияние основных параметров технологического режима на равновесие определяется принципом Ле Шателье—Брауна, согласно которому *в системе, выведенной внешним воздействием из состояния равновесия, самопроизвольно происходят изменения, стремящиеся вернуть систему к новому состоянию равновесия.*

Рассмотрим приложение принципа Ле Шателье—Брауна к равновесию реакции (1.1). Пусть в этой реакции все компоненты газообразны и $\Delta n < 0$, т. е. она протекает с уменьшением газового объема. К внешним факторам, которые могут сместить равновесие, относятся: 1) концентрация реагирующих веществ; 2) температура; 3) давление.

Концентрация влияет на такое равновесие в соответствии с законом действующих масс, т.е. согласно выражению для константы равновесия (1.2). Для смещения равновесия вправо нужно уменьшать концентрацию продукта реакции D и увеличивать концентрацию исходного вещества, чтобы повысить равновесную степень превращения.

Влияние температуры на состояние равновесия определяется знаком теплового эффекта реакции. Если $\Delta H > 0$ (эндотермическое превращение), то с повышением температуры K_p увеличивается и равновесие смещается в прямом направлении. Если $\Delta H < 0$ (экзотермические

процессы), то с ростом температуры K_p уменьшается, что объясняется смещением равновесия в сторону исходных веществ.

Давление влияет на равновесие только тогда, когда в реакции участвуют газообразные вещества и если $\Delta n \neq 0$. Если объем V и температура T в системе неизменны, то

$$V\Delta P = \Delta nRT, \tag{1.4}$$

т. е.

$$\Delta P \sim \Delta n. \tag{1.5}$$

Если $\Delta n > 0$, то повышение давления смещает равновесие в сторону исходных веществ, т. е. равновесный выход ($\chi_р$) понижается; если $\Delta n < 0$, то повышение давления ведет к увеличению $\chi_р$.

ВЫХОД ПРОДУКТА

Наиболее простой характеристикой скорости и глубины протекания процесса считается выход продукта (применительно к гетерогенным процессам его называют также степенью извлечения компонента из одной фазы в другую; используют также название «коэффициент полезного действия (КПД) гетерогенного процесса»).

Выход продукта в зависимости от условий протекания реакции определяют как степень превращения, равновесный выход и фактический выход.

Степенью превращения, или степенью конверсии, называют отношение фактически полученного продукта $G_ф$ к максимальному (или теоретическому) количеству $G_м$, которое можно было бы получить из данного исходного вещества, т. е.

$$\chi = G_ф / G_м. \tag{1.6}$$

Для химических реакций максимальное количество продукта — стехиометрическое, т. е. определенное по уравнению реакции с учетом количества того исходного вещества, которое имеется в недостатке. Применительно к химическим реакциям степень превращения часто определяют как отношение количества основного исходного вещества, фактически превращенного в продукт, к общему его количеству. Если в формулу (1.6) вместо $G_ф$ подставить количество продукта, полученное в момент равновесия $G_р$, то выход продукта будет называться *равновесным* выходом $\chi_р$:

$$\chi_р = G_р / G_м. \tag{1.7}$$

Для необратимых процессов $\chi_р = 1$, для обратимых **равновесный выход** или **равновесная степень превращения** всегда меньше единицы ($\chi_р < 1$), поскольку равновесие наступает при неполном превращении реагирующих компонентов в продукты реакции.

Обычно равновесный выход определяют по известной константе равновесия, с которой он связан в каждом конкретном случае определенным соотношением. Так, например, для газовой реакции типа $A + B \leftrightarrow D$:

$$K_p = p_D^* / (p_A^* p_B^*). \qquad (1.8)$$

Если общее давление смеси P, то доля каждого компонента в смеси p_A/P, p_B/P и p_D/P. В состоянии равновесия равновесная доля конечного продукта (равновесная степень превращения) $p_D^*/P = \chi_р$, а доля исходных веществ для смеси стехиометрического состава — $p_A^*/P = p_B^*/P = {}^1/_2(1 - \chi_р)$. Подставив значения парциальных давлений в уравнение (1.8), получим:

$$K_p = \frac{4\chi_р}{(1-\chi_р)^2 P}, \qquad (1.9)$$

т. е. с ростом давления равновесная степень превращения увеличивается так, что константа равновесия остается величиной постоянной.

Аналогичным образом можно показать, что для реакции типа $A + B \rightleftarrows 2D$

$$K_p = 4\chi_р^2 / (1-\chi_р)^2. \qquad (1.10)$$

Выход продукта можно изменить, сместив равновесие реакции в обратимых процессах воздействием таких факторов, как, например, температура, давление, концентрация.

Из уравнений (1.9) и (1.10) видно, что в первом случае реакция идет с уменьшением объема и в соответствии с принципом Ле Шателье—Брауна равновесная степень превращения увеличивается с повышением давления, а во втором случае объем реакционной смеси не меняется и выход продукта не зависит от давления.

Влияние температуры на равновесный выход, так же как и на величину константы равновесия, определяется знаком теплового эффекта реакции.

Для оценки влияния концентрации на выход удобнее пользоваться так называемым выходом от теоретического или фактическим выходом $\chi_ф$, который наиболее точно характеризует обратимый технологический процесс и служит мерой его скорости.

Фактическим выходом называется отношение фактически полученного продукта $G_ф$ к количеству его, которое получалось бы в состоянии равновесия $G_р$ (в долях единицы или процентах):

$$\chi_ф = \frac{G_ф}{G_р}100 = \frac{G_ф}{G_м\chi_р}100. \qquad (1.11)$$

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

Выход готового продукта вычисляют на основе практических данных, и применяют эту величину для сравнительной оценки нескольких одинаковых производств, осуществляемых по разным технологическим схемам или на различных предприятиях.

Выход готового продукта наряду с расходными коэффициентами (т.е. расходом сырья на единицу массы готового продукта) и себестоимостью продукции характеризует степень совершенства того или иного технологического процесса и в основном определяет его экономику. Чем ближе выход к единице и расходные коэффициенты к стехиометрическим, тем совершеннее организовано производство и, следовательно, тем лучше его экономические показатели.

Для ряда производственных процессов, кинетика которых еще недостаточно изучена, выход продукта является единственной мерой оценки скорости и полноты протекания процесса.

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

ГЛУБИНА ПРОЦЕССА (УСЛОВНАЯ ГЛУБИНА ПРЕВРАЩЕНИЯ)

Глубину процесса обычно характеризуют долей превращенного сырья. Применительно к промышленному сырью сложного углеводородного состава понятие глубины превращения, как правило, условно. Так, при крекинге (термическом и каталитическом) за непревращенное сырье обычно принимают ту часть жидких продуктов, которая выкипает в пределах испарения исходного сырья. Однако такое допущение условно, так как по химическому составу продукт крекинга значительно отличается от сырья и сходство ограничивается только пределами выкипания. Это различие тем больше, чем глубже прошел процесс. Назовем такую фракцию *«условно непревращенной» частью сырья.*

В некоторых случаях понятие глубины превращения становится еще более условным. Например, при пиролизе бензина с целью полу-

чения газообразных олефинов выход газа доходит до 80 %, считая на бензин; при этом наряду с газообразованием происходят столь глубокая ароматизация и уплотнение молекул, что состав жидкого продукта пиролиза (смола) совершенно отличен от состава исходного бензина. При пиролизе за глубину превращения принимают выход газа, но с одинаковым основанием можно принять и выход целевого продукта — этилена.

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

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

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

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

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

Если же речь идет об условной глубине превращения, то по сравнению со свежим сырьем термическая или термокаталитическая стабильность рециркулята, как правило, бывает выше. Поэтому если допусти-

мая глубина превращения свежего сырья была x_1, то при том же режиме процесса глубина превращения смеси свежего сырья с рециркулятом будет x_2, причем $x_2 < x_1$. Поскольку глубина превращения снизится, количество рециркулята возрастет. После повторного смешения новой порции рециркулята со свежим сырьем глубина превращения еще снизится — как за счет увеличения доли рециркулята, так и за счет его дальнейшей ароматизации. Глубина превращения x_3 меньше x_2, но $(x_2 - x_3)$ меньше $(x_1 - x_2)$, т. е. с каждым повторным циклом превращения глубина превращения и коэффициент рециркуляции будут все более приближаться к некоторым постоянным величинам, достигаемым при установившемся режиме непрерывного процесса.

При экспериментальном определении коэффициента рециркуляции применительно к сырью сложного углеводородного состава для практических целей можно ограничиться двумя-тремя последовательными опытами. Например, применительно к термическому крекингу дистиллятного сырья коэффициент рециркуляции устанавливается практически постоянным после двух-трехкратного крекинга.

Применение рециркуляции позволяет значительно увеличить выход целевого продукта, но уменьшает пропускную способность реактора по свежему сырью. Поэтому допустимую глубину превращения сырья за однократный пропуск нужно выбирать максимально возможной для данного сырья и режима. Допустимая глубина превращения ограничена образованием побочных продуктов — газа или коксовых отложений (продукты уплотнения).

1.3. Скорость процессов и тепловые эффекты

Для выбора условий проведения технологических процессов, типа реакционного аппарата и его размеров необходимы знания кинетических закономерностей, позволяющих рассчитывать скорость физико-химического процесса.

СКОРОСТЬ ПРОЦЕССОВ

Скорость гомогенных реакций w_i — количество одного из реагентов или продуктов n_i, прореагировавшее или образовавшееся в единицу времени в единице реакционного пространства V, определяют по уравнению

$$w_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d_i}. \qquad (1.12)$$

В соответствии с законами химической кинетики можно сделать следующие выводы:

— скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагентов;

— суммарная скорость последовательных превращений определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Кинетическое уравнение реакции

$$aA + bB \rightarrow rR + sS \tag{1.13}$$

в соответствии с постулатом, основанным на законе действующих масс, имеет вид:

$$w_r = kC_A^a C_B^b, \tag{1.14}$$

где k — константа скорости реакции; $a + b = n$ — общий порядок реакции.

Если реакция описывается стехиометрическим уравнением (1.13), то наибольшее влияние на ее скорость оказывает изменение концентрации того реагента (например, A), который имеет больший частный порядок (a).

Одним из технологических параметров, в наибольшей степени влияющим на скорость реакции, является температура. Зависимость от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left[\frac{-E}{RT}\right], \tag{1.15}$$

где k — константа скорости реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации реакции; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

Энергия активации реакции E — это тот минимальный избыток энергии (по сравнению со средней внутренней энергией реагирующих молекул), который необходим для протекания химической реакции. Для обратимых реакций разность энергий активации прямой и обратной реакций равна тепловому эффекту реакции.

Если уравнение Аррениуса представить в виде зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры:

$$\ln k = f(1/T), \tag{1.16}$$

то можно выявить следующие общие закономерности.

1. В области более низких температур кинетические реакции более чувствительны к изменению температуры.

2. При изменении температуры скорость реакции с более высоким значением энергии активации меняется в большей степени.

Согласно уравнению Аррениуса имеется также еще один важный способ регулирования скорости реакции — изменение величины E — энергии ее активации. Этого можно достичь, изменив направление реакции образования продуктов. Например, направив ее через промежуточные комплексы. Этот прием лежит в основе применения катализаторов реакции.

Преобладающее же большинство реакций ФХТПУС протекает с участием веществ, находящихся в разных фазах. Общим для всех них можно считать то, что реакция начинается лишь после перехода реагентов к поверхности раздела фаз или в объеме другой фазы. Такие процессы, называемые гетерогенными, как правило, многостадийны.

Скорость гетерогенного процесса определяют по уравнению

$$w_A = \pm \frac{1}{a} \frac{1}{S} \frac{dn_A}{d_i}, \qquad (1.17)$$

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

Константа, или коэффициент скорости, процесса представляет собой сложную величину и зависит не только от химических свойств реагирующих веществ, но и от их физических характеристик, конструкции аппарата, гидродинамических условий проведения процесса (скоростей потоков, степени перемешивания), диффузии реагирующих веществ и продуктов реакции. Если в гомогенных процессах при хорошем перемешивании диффузия протекает очень быстро и практически не влияет на суммарную скорость, то в гетерогенных системах диффузия, как правило, — самая медленная стадия, определяющая общую скорость всего процесса.

Поэтому в гетерогенных системах технологи стремятся по возможности перевести процессы из диффузионной или переходной области в кинетическую, применяя интенсивное перемешивание реагентов.

Значения (или формулы для вычисления) k можно найти в некоторых справочниках. В большинстве же случаев для определения k или w необходимо проведение специальных экспериментов.

Способы увеличения скорости процесса. Использование всех путей для увеличения скорости технологического процесса или, что то же, интенсивности работы аппарата — одна из основных задач технолога. Согласно формулам повышения скорости (1.8) и (1.9) для процесса необходимо увеличивать определяющие параметры ΔC, F и k. Как правило, всегда существует несколько способов их увеличения, поэтому стремятся выбрать наиболее рациональный, требующий для данного конкретного процесса наименьших производственных затрат.

Увеличение константы скорости процесса (коэффициента массопередачи) может достигаться в основном тремя способами: 1) повышением температуры взаимодействующей системы; 2) применением катали-

заторов для процессов, протекающих в кинетической области; 3) усилением перемешивания реагирующих масс (турбулизацией системы) в процессах, лимитируемых межфазным переносом.

1. Повышение температуры сильно увеличивает константу скорости реакций и в значительно меньшей степени повышает коэффициент диффузии. Поскольку константа скорости процесса — величина результирующая, определяется значениями констант скоростей прямой, обратной и побочных реакций, а также коэффициентов диффузии, то при увеличении температуры до некоторого предела k возрастает. Предельная температура повышения k определяется величиной, при которой скорость обратной или побочных реакций начинает приобретать существенное значение.

Кроме того, повышение температуры ограничивается термостойкостью реагентов и конструкционных материалов, из которых изготовлены реакторы. С учетом всех ограничений в аппаратах устанавливается экономически рациональная температура, которая, как правило, ниже оптимальной технологической.

2. Положительные катализаторы ускоряют химические реакции в результате замены одностадийного процесса, требующего большой энергии активации, многостадийным, с меньшей энергией активации. Поскольку катализаторы не ускоряют диффузионные этапы, их применяют для процессов, идущих лишь в кинетической области.

3. Перемешивание увеличивает константу скорости процесса за счет замены молекулярной диффузии конвективной. При этом снижаются диффузионные торможения, препятствующие взаимодействию компонентов. Таким образом, перемешивание целесообразно применять для процессов, протекающих в диффузионной области, причем интенсификацию перемешивания ведут до тех пор, пока k не перестанет зависеть от коэффициента диффузии, т. е. до перехода процесса из диффузионной области в кинетическую.

Кроме того, перемешивание, как правило, увеличивает поверхность взаимодействия фаз и тем самым также ускоряет протекание реакции.

Увеличение движущей силы процесса может достигаться: 1) повышением концентрации взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье); 2) увеличением давления; 3) отводом продуктов реакции из реакционного объема; 4) смещением равновесия при изменении температуры и давления.

Движущая сила процесса во всех случаях выражается через разности действительных C и равновесных C^* концентраций реагирующих веществ ($C - C^*$). Поэтому увеличение движущей силы процесса может осуществляться или повышением C, или уменьшением C^*, или одновременным соответствующим изменением обеих величин.

1. Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов в исходном сырье повышает ΔC. Способ увеличения концентрации зависит от агрегатного состояния материала.

Увеличение полезного составляющего в твердом сырье называется обогащением, а в жидком или газообразном — концентрированием.

2. Увеличение давления в системе с участием газовой фазы по существу равносильно повышению концентрации газового компонента. Повышенное и высокое давление применяется, если дальнейшее увеличение концентрации невозможно или нерационально.

3. Отвод продуктов реакциии из зоны взаимодействия увеличивает суммарную скорость реакции $v = v_1 - v_2$ за счет уменьшения v_2 или повышает движущую силу процесса в результате снижения равновесной концентрации C^*. Этот способ применяется главным образом в гомогенных процессах. Из газовой смеси конечный продукт может быть удален конденсацией, или избирательной абсорбцией, или адсорбцией. Для этого во многих процессах газовую смесь, состоящую из продукта реакции и исходных компонентов, выводят из реакционной аппаратуры и после выделения готового продукта возвращают в процесс.

В гомогенных жидких смесях выделение и отвод продуктов реакции может производиться при помощи кристаллизации, испарения или адсорбции на твердом поглотителе.

4. Смещение равновесия изменением температуры и давления — один из самых распространенных технических приемов увеличения движущей силы процесса.

Во всех случаях сорбции газового компонента технологи стремятся увеличить давление и понизить температуру, так как при этом повышается фактическая концентрация компонента в смеси и снижается его равновесная концентрация. При десорбции (испарении) газообразного вещества из жидкого и твердого сорбента, наоборот, повышают температуру и снижают давление вплоть до создания глубокого вакуума.

Увеличение поверхности соприкосновения фаз в гетерогенных системах также является распространенным приемом повышения скорости технологических процессов. В зависимости от вида гетерогенной системы (Г—Ж, Г—Т, Ж—Т, Ж—Ж, Т—Т) поверхность соприкосновения фаз можно увеличить самыми разнообразными способами, которые в основном определяют тип и конструкцию аппарата.

Для увеличения поверхности соприкосновения фаз во всех системах стремятся развить поверхность тяжелой фазы — твердой в системах Г—Т, Ж—Т и жидкой в системе Г—Ж. Развитие поверхности твердой фазы достигается в первую очередь измельчением сырья или увеличением пористости кусков или гранул (зерен) твердого материала.

Далее необходимо перемешивать твердый материал с газом или жидкостью, для чего используются механические и пневматические мешалки, сопла или форсунки для распыления мелкозернистых материалов, применяется метод фильтрующего и взвешенного (кипящего) слоя.

Для развития поверхности жидкой фазы в системах Г—Ж используют насадки, орошаемые жидкостью, разбрызгивание жидкости в потоке газа,

барботаж газа через жидкость и создание взвешенного слоя жидкости в потоке газа в виде подвижной пены. Сходные способы применяются и для создания большой поверхности соприкосновения в системе Ж—Ж.

Основные способы хороших условий контакта фаз в гетерогенных процессах с участием твердой фазы можно объединить в следующие четыре группы.

1. Перемешивание твердого материала на полках механическими мешалками. При этом материал размещается в аппарате на полках и омывается сверху газом или жидкостью.

2. Перемешивание твердого измельченного материала в потоке (в объеме) газа или жидкости. Аппараты для создания таких условий перемешивания обычно представляют собой полые камеры или сосуды, в которые тяжелая фаза вдувается под давлением более легкой через специальные сопла или форсунки, и химическое превращение вещества осуществляется в турбулентном потоке газа или жидкости, который и обеспечивает интенсивное смешение фаз. Перемешивание в системе Ж—Т может осуществляться также при помощи механических или пневматических мешалок.

3. Пропускание потока газа или жидкости через неподвижный слой кусков или гранул твердого материала, лежащего на колосниках или решетках. При этом происходит фильтрация газа или жидкости, и потому такой слой называется фильтрующим.

Поверхность взаимодействия фаз в фильтрующем слое меньше суммарной поверхности всех твердых частиц на величину, определяемую поверхностью соприкосновения соседних частиц друг с другом. Кроме того, в фильтрующем слое отсутствует перемешивание фаз и, таким образом, нет «обновления» поверхности твердого материала. Поэтому фильтрующий слой оказывается малоэффективным во многих гетерогенных процессах, особенно протекающих в диффузионной области. Для интенсификации диффузионных процессов стремятся применять другие виды перемешивания.

4. Перемешивание во взвешенном (кипящем, псевдоожиженном) слое. Взвешенный слой образуется при пропускании снизу вверх потока газа или жидкости через слой твердого зернистого материала с такой скоростью, при которой частицы начинают перемещаться, пульсировать или плавать в потоке более легкой фазы, как бы «кипеть». Поэтому в системах Г—Т такой слой называют еще и кипящим. Скорость легкой фазы подбирается таким образом, чтобы частицы тяжелой фазы не покидали пределов реакционного аппарата.

В этом случае, как и при перемешивании в объеме или в потоке, поверхность взаимодействия фаз является величиной, максимальной для данной степени измельчения материала. В то же время концентрация твердой фазы выше, чем в аппаратах с распылением в объеме; в результате в аппаратах со взвешенным слоем в системе газ — твердое тело достигается наивысшая интенсивность работы. Поверхность твердых час-

тиц полностью омывается турбулентным потоком газа или жидкости. Скорость диффузионных процессов при этом резко возрастает. Поэтому взвешенный слой очень эффективен во многих гетерогенных технологических процессах.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

Для деструктивных процессов характерно преимущественное применение высоких температур и высоких давлений.

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

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

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

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

Согласно закону Гесса тепловой эффект химической реакции зависит не от пути перехода одного вещества в другое, а только от начально-

го и конечного состояния вещества. Так, если углерод сгорает полностью, то количество выделившейся теплоты будет одинаковым независимо от того, произойдет ли сгорание по уравнению

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

или последовательно по двум уравнениям:

$$C + 0{,}5O_2 \rightarrow CO + Q'; \quad CO + 0{,}5O_2 \rightarrow CO_2 + Q''. \qquad (1.18)$$

Итоговая теплота сгорания будет равна:

$$Q = Q' + Q''. \qquad (1.19)$$

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

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

1.4. Катализ и катализаторы

КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализ — многостадийный физико-химический процесс избирательного изменения механизма и скорости термодинамически возможных химических реакций катализатором, образующим с участниками реакций промежуточные химические соединения.

Различают положительный катализ — увеличение скорости реакции под влиянием катализатора и отрицательный катализ, приводящий к уменьшению скорости химического превращения. При положительном катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором открывает новый, энергетически более выгодный (т. е. с меньшей высотой энергетического барьера) по сравнению с термолизом реакционный путь (маршрут). При отрицательном катализе, наоборот, подавляется (ингибируется) быстрая и энергетически более легкая стадия химического взаимодействия. Следует отметить, что под термином «катализ» подразумевают преимущественно только положительный катализ.

Важная особенность катализа — сохранение катализатором своего состава в результате промежуточных химических взаимодействий с реагирующими веществами. Катализатор не расходуется в процессе катализа и не значится в стехиометрическом уравнении суммарной каталитической реакции. Это означает, что катализ не связан с изменением свободной энергии катализатора и, следовательно, катализатор не может влиять на термодинамическое равновесие химических реакций.

То, что катализатор не участвует в стехиометрическом уравнении реакций, не означает абсолютной неизменности его состава и свойств. Под влиянием реагентов, примесей, основных и побочных продуктов реакций, циркуляции и температуры катализатор всегда претерпевает физико-химические изменения. В этой связи в промышленных каталитических процессах предусматриваются операции замены, периодической или непрерывной регенерации катализатора.

Многие реакции чисто термически, без катализатора не осуществляются вообще, например изомеризация алканов. Однако термодинамически эти реакции возможны, и применение катализатора позволяет осуществить их. Катализатор воздействует на реакцию в результате промежуточного химического взаимодействия с реагирующими веществами, которое открывает новый невозможный без катализатора путь реакции, состоящий, как правило, из большего числа элементарных стадий, чем в отсутствие катализатора.

По характеру химического взаимодействия катализатора с реагирующими веществами и промежуточных продуктов различают кислотно-осно́вные и окислительно-восстановительные каталитические реакции и соответственно катализаторы. В кислотно-осно́вных реакциях промежуточные активные частицы — ионы, и катализатор инициирует их образование в результате передачи протонов от катализатора к реагенту или от реагента к катализатору. Катализаторами в этом случае являются кислоты и основания.

В окислительно-восстановительных реакциях промежуточные частицы — радикалоподобные нейтральные образования, связанные с активными центрами катализатора полярными связями, и каталитическое воздействие связано с переходом электрона от молекулы катализатора к молекуле реагента и обратно. Эти реакции катализируются металлами и полупро-

водниками — оксидами, сульфидами и комплексными соединениями. Активными центрами этих катализаторов служат обычно неполностью координированные атомы или катионы переходных металлов.

В координационно-комплексном катализе при образовании комплекса реагента с катализатором происходит поляризация или ионизация реагирующей связи за счет поля иона металла — комплексообразователя. Координационно-комплексные катализаторы могут катализировать реакции как кислотно-основного, так и окислительно-восстановительного типов.

Сульфиды и оксиды металлов, как правило, обладают и окислительно-восстановительной, и кислотно-основной активностью, т. е. являются бифункциональными катализаторами. Многие промышленные катализаторы бифункциональны, так как окислительно-восстановительный катализатор наносят на носитель, являющийся кислотным катализатором.

Каталитические реакции, осуществляемые в нефтеперерабатывающей промышленности, относятся как к окислительно-восстановительным (гидрогенизация и дегидрогенизация), так и к кислотным (каталитический крекинг, алкилирование изобутана бутенами, полимеризация алкенов). Широко применяется бифункциональный катализ (изомеризация алканов, риформинг, гидрокрекинг). Катализ основаниями в нефтеперерабатывающей промышленности не применяется.

По агрегатному состоянию реагирующих веществ и катализатора различают гомогенный катализ, когда реагенты и катализатор находятся в одной фазе, и гетерогенный катализ, когда каталитическая система включает несколько фаз. В нефтепереработке гетерогенный катализ, особенно с твердым катализатором, распространен значительно больше, чем гомогенный.

По природе промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ и катализатора катализ принято подразделять на следующие три класса:

1) гомолитический катализ, когда химическое взаимодействие протекает по гомолитическому механизму;

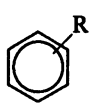
2) гетеролитический катализ — в случае гетеролитической природы промежуточного взаимодействия;

3) бифункциональный (сложный) катализ, включающий оба типа химического взаимодействия.

Ценность этой классификации заключается в том, что именно природа промежуточного химического взаимодействия, а не агрегатное состояние реакционной системы определяет необходимые свойства активного катализатора.

Каталитические реакции процессов нефтепереработки (окислительно-восстановительные, кислотно-основные, смешанные окислительно-восстановительные и кислотно-основные) приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Каталитические реакции

Реакция	Целевой продукт	Важнейшие твердые катализаторы
Окислительно-восстановительные реакции		
1. Гидрирование: а) $RS + H_2 \rightarrow RH + H_2S$ (очистка продуктов от сернистых соединений)	—	Оксиды и сульфиды Co и Mo
б) $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$	Нафтеновые и парафиновые углеводороды	Ni, Co, Pb, Pt
2. Дегидрирование: $C_6H_{14} \rightarrow 4H_2 + C_6H_6$	Ароматические углеводороды	Pt, Ni
3. Окисление: $CO + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO_2$ (очистка газов регенерации от CO)	—	Смесь оксидов Mn, Co, Pt, Pd
Кислотно-основные реакции		
1. Крекинг углеводородов: $C_{15} - C_{20} \rightarrow C_6 - C_{12}$	Моторные топлива	Аморфные и кристаллические алюмосиликаты
2. Изомеризация: $n\text{-}C_4H_{10} \rightarrow i\text{-}C_4H_{10}$ $n\text{-}C_6H_{14} \rightarrow i\text{-}C_6H_{14}$	Изобутан	Pt на хлорированном оксиде алюминия или сульфированном оксиде циркония
3. Алкилирование: $i\text{-}C_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow i\text{-}C_8H_{18}$	Изопарафины	H_2SO_4; HF; цеолитсодержащие катализаторы
Смешанные окислительно-восстановительные и кислотно-основные реакции		
Риформинг: $C_nH_{2n+2} \xrightarrow{-H_2} C_nH_{2n} \xrightarrow{-H_2}$ 	Высокооктановый бензин, ароматические углеводороды	Pt, Re на Al_2O_3
Гидрокрекинг: Изомеризация, разрыв цепи, гидрирование, гидродеалкилирование, раскрытие нафтеновых и ароматических колец	Гидроочищенный бензин, дизельное топливо, вакуумный газойль	Co, Ni, MO на цеолитах и оксиде алюминия

СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализаторы обладают следующими основными свойствами.

1. В *обратимых реакциях катализаторы ускоряют достижение равновесия, но не смещают его*, так как свободная энергия катализатора до акта катализа и после неизменна. Если бы катализатор смещал положение равновесия, то можно было бы получить результат без наличия раз-

ности температур в системе. Проводя сначала процесс в прямом направлении при условии, что катализатор смещает положение равновесия в сторону образования конечных продуктов, можно было бы получить их в большем количестве, чем в отсутствие катализатора.

2. *Ускоряющее действие катализаторов значительно отличается по эффективности и механизму воздействия от влияния других параметров процесса.* Сущность ускоряющего действия катализаторов состоит в понижении энергии активации химической реакции в результате изменения реакционного пути с участием катализатора или вследствие осуществления реакции по цепному механизму при инициирующем действии катализатора.

Применение катализаторов — наиболее эффективный прием интенсификации химических процессов, способный ускорять реакцию в миллионы раз.

В отличие от действия температуры катализаторы не влияют на скорость диффузии, поэтому во многих случаях при значительном повышении скорости реакции суммарная скорость снижается из-за медленного подвода компонентов в зону реакции.

3. *Катализатор характеризуется активностью.* В качестве меры активности применяют разность скоростей химических реакций в присутствии катализатора $v_к$ и без катализатора v с учетом доли объема реакционного пространства $\varphi_к$, занимаемого катализатором и недоступного для реагирующих веществ:

$$a_i = v_к - v(1 - \varphi_к). \qquad (1.20)$$

Данное уравнение активности можно применять при постоянной движущей силе процесса ΔC. В катализаторах активна не вся поверхность, а только отдельные ее участки — активные центры. Число этих центров может быть различным для разных образцов, и соответственно будет различна скорость процесса.

4. *Катализаторы обладают селективными свойствами.* Под селективностью (избирательностью) катализатора понимают способность ускорять только одну целевую реакцию из нескольких возможных. Селективность катализатора можно определить по следующему уравнению:

$$J_к = G_{ц.\,п}/(G_{ц.\,п} + G_{п.\,р}), \qquad (1.21)$$

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

Из одних и тех же исходных веществ на разных катализаторах можно получать различные продукты ввиду протекания нескольких параллельных реакций.

Селективность наряду с активностью — главная характеристика катализатора. Для технологического применения разрабатываются катализаторы с селективностью не ниже 96 %.

5. *Важное свойство катализатора — его способность противодействовать отравлению.* Под отравлением катализатора понимают снижение или полное подавление его активности в присутствии некоторых веществ, причем часто в малых количествах. Такие вещества были названы каталитическими ядами. Типичные яды: для катализаторов крекинга — тяжелые металлы, например никель и ванадий, для платиновых катализаторов риформинга — соединения серы и т. д.

Отравление катализатора происходит вследствие того, что активные участки поверхности катализатора адсорбируют молекулы яда и в результате затрудняется доступ к активным участкам реагирующих веществ. Так как сорбция может быть обратимой и необратимой, то различают обратимые и необратимые отравления.

Пример обратимого отравления — отравление платинового катализатора оксидом углерода в реакции гидрирования бензола. После прекращения подачи оксида углерода активность катализатора полностью восстанавливается. Необратимое отравление катализатора происходит при прочном связывании молекул яда с активными центрами катализатора. При этом образуется прочная химическая связь.

В некоторых случаях специальными способами можно избавиться от отравляющего действия ядов. К таким способам относится окислительная регенерация катализаторов крекинга, гидроочистки, риформинга.

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

Влияние добавки на активность катализатора можно определить по уравнению

$$R = \left(\omega_0^2 \pm \Delta\omega_0\right)/\omega_0 = \omega_0 \pm \Delta\omega_0/\omega_0, \qquad (1.22)$$

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

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

СОЗДАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

На современные и перспективные направления разработок в области создания новых катализаторов оказывают существенное влияние рассмотренные ранее основные долгосрочные факторы развития нефтепереработки, главным образом:

— снижение качества нефтяного сырья, увеличение его плотности, а также содержания серы, металлов и асфальтенов;

— повышение экологических требований к качеству нефтепродуктов и безопасности процессов;

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

— расширение использования процессов переработки тяжелых нефтяных остатков;

— необходимость дальнейшей интенсификации технологических процессов.

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

В области производства бензинов современные тенденции развития промышленности катализаторов на мировом рынке характеризуются следующими направлениями.

1. *Для каталитического крекинга*: внедрение и расширение использования катализаторов, обеспечивающих стабильный выход конечных продуктов при переработке тяжелых газойлей (катализаторы класса USY, а также ZSM-5 и Matrix GSR и т.п.), позволяющих также увеличить выход бензинов и непредельных газов C_3 +, уменьшить коксование, повысить октановое число, снизить содержание серы.

2. *Для каталитического риформинга*: внедрение и расширение использования новых биметаллических катализаторов повышенной стабильности на основе Al_2O_3: $Pt—Ir/Al_2O_3$, $Pt—Re/Al_2O_3$, $Pt—Re/Al_2O_3$ + + цеолиты, $Pt—Sn/Al_2O_3$, позволяющих уменьшить давление процесса, снизить коксование, повысить октановое число и выход ароматических углеводородов.

3. *Для алкилирования*: разработка вместо HF и H_2SO_4 новых, в т.ч. твердокислотных катализаторов (BF_3 на носителе, модифицированный SbF_3, жидкокислотные катализаторы на различных носителях), являющихся менее коррозионно-активными, более безопасными в обращении и обеспечивающими непрерывное проведение процессов. Как правило, свойства многих твердокислотных катализаторов базируются на химии цеолитов или других аморфных подкисленных алюмосиликатов.

4. *Для изомеризации*: создание твердокислотных катализаторов (например, на базе сульфированного циркония), позволяющих снизить температуру процесса, повысить уровень превращения реагентов, т.е. выход целевого продукта и его антидетонационные характеристики.

В области производства дизельных топлив современные тенденции развития производства катализаторов классифицируют следующим образом.

1. *Для процессов гидроочистки средних дистиллятов*: расширение применения кобальтомолибденовых катализаторов $Co—Mo/Al_2O_3$ с модифицированной структурой пор носителя, позволяющих проводить глубокое обессеривание дизельных топлив.

2. *Для процессов гидрогенизации ароматических углеводородов в средних дистиллятах*: расширение применения комбинированных катализаторов «благородный металл — цеолиты» для двухступенчатых процессов глубокой гидрогенизации с целью уменьшения содержания ароматических углеводородов до приемлемого уровня.

3. *Для процессов гидроочистки вакуумных газойлей*: расширение применения катализаторов на базе Co—Mo/Al_2O_3 с оптимизированным соотношением компонентов и усовершенствованием пористой структуры носителя, а также комбинированных катализаторов [Ni—Mo/цеолит + + аморфный $SiO_2 + Al_2O_3$]. Эти катализаторы имеют удлиненный жизненный цикл, способствуют более глубокому удалению азота и серы, повышают производительность процесса и имеют повышенную избирательность действия по отношению к средним дистиллятам.

4. *Для гидрокрекинга газойлей*: расширение использования катализаторов на базе [Ni—W + модифицированный Al_2O_3]; [Ni—W/SiO_2—Al_2O_3]; [Ni—W/цеолиты + аморфный $SiO_2 - Al_2O_3$]. Эти катализаторы имеют повышенную избирательность к средним дистиллятам и удлиненный срок службы, повышают качество конечных продуктов.

В области переработки остатков (мазута, гудрона) современные тенденции развития производства катализаторов характеризуются следующими тенденциями.

1. *Для гидрокрекинга остатков*: расширение использования катализаторов на базе Ni—Mo/Al_2O_3 с улучшенным соотношением компонентов и с развитой пористой структурой носителя. Эти катализаторы обеспечивают высокую степень превращения и низкий уровень отложений, способствуют более глубокому удалению азота и серы, имеют удлиненный срок службы и обеспечивают стабильное качество продуктов.

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

3. *Для гидроочистки остатков* (перед каталитическим крекингом или коксованием или при производстве низкосернистого котельного топлива): применение модифицированных катализаторных систем Co—Mo/Al_2O_3 и Ni—Mo/Al_2O_3 со специальной структурой пор носителя и с улучшенными функциями обессеривания и деазотизации для использования в многополочных реакторах. Эти катализаторы более стойки к металлическим ядам, имеют удлиненный жизненный цикл, обеспечивают повышенную степень конверсии остатков в дистилляты, способствуют более глубокому удалению серы, азота, металлов.

Исследовательские работы в рассматриваемой области в ближайшие годы будут направлены на создание следующих новых катализаторов (в

порядке убывания их приоритетности по степени влияния на нефтеперерабатывающую промышленность, потребности и вероятности коммерческого внедрения):

— повышенной избирательности, с бóльшим выходом наиболее ценных продуктов и удлиненным жизненным циклом;

— позволяющих регулировать и гибко управлять технологическими процессами;

— улучшающих технические и экологические характеристики конечных продуктов — товарных углеводородов;

— с характеристиками и свойствами, позволяющими проводить компьютерное моделирование процессов и реакций;

— позволяющих снизить затраты энергетических ресурсов на проведение процессов;

— твердокислотных для процессов алкилирования и т.д.

Поисково-перспективные работы в области катализаторов в долгосрочном плане будут, на наш взгляд, проводиться в направлениях:

— создания катализаторов по превращению метана и природного газа в жидкие моторные топлива через процессы полимеризации и алкилирования;

— создания катализаторов по превращению угля и биомассы в чистые жидкие моторные топлива;

— поиска новых катализаторов для нефтеперерабатывающих процессов, в первую очередь среди карбидов, нитридов и твердых сложных кислот;

— поиска новых, нетрадиционных катализаторных систем: суспендированных, растворимых в жидких углеводородах, а также легко утилизируемых или безвредно биологически разлагаемых;

— поиска биологических катализаторов для превращения нефтяных остатков в дистилляты, а также для их обессеривания и деазотизации;

— создания мембран-катализаторов для совмещения процессов;

— катализа и сепарации реагентов, в особенности в технологиях переработки нефтяных газов, извлечения водорода и т.п.;

— поиска новых методов регенерации или утилизации использованных катализаторов.

Глава 2
ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2.1. Теоретические основы термических процессов

2.1.1. Основы термодинамики термических процессов

В соответствии с уравнением Гиббса (2.1) термодинамическая вероятность протекания химической реакции определяется знаком и величиной изменения свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала, свободной энтальпии). Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия реакции следующей формулой:

$$\ln K_p = -\Delta G/(RT), \qquad (2.1)$$

где K_p — константа равновесия, $K_p = K_1/K_2$, (K_1 и K_2 — константы скорости прямой и обратной реакций); ΔG — изменение энергии Гиббса; R — газовая постоянная; T — температура, К.

Если $K_1 > K_2$ (т. е. реакция идет в сторону образования продуктов), то $K_p > 1$ и $\ln K_p > 0$, т. е. $\Delta G < 0$.

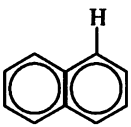
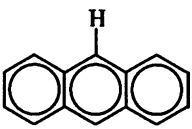
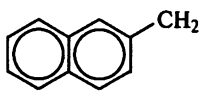
Из уравнения (2.1) следует, что отрицательное значение ΔG (при низких значениях температуры T и давления P) является условием самопроизвольного протекания химической реакции. Причем, чем больше абсолютное значение отрицательной величины ΔG, тем выше вероятность этой реакции.

Известно, что значение ΔG возрастает с увеличением молекулярной массы углеводородов (кроме ацетилена) и температуры (табл. 2.1). Следовательно, высокомолекулярные углеводороды, имеющие больший потенциал энергии образования ΔG, термически менее стабильны и более склонны к реакциям разложения, особенно при высоких температурах.

Таблица 2.1. Энергии разрыва связей в некоторых углеводородах и гетероорганических соединениях

Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
H—H	435	CH_3—CH_3	360
CH_3—H	431	C_2H_5—CH_3	348
C_2H_5—H	410	C_3H_7—CH_3	339
C_3H_7—H	398	C_4H_9—CH_3	335

Продолжение

Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
C_4H_9—H	394	C_2H_5—C_2H_5	335
и.C_4H_9—H	390	C_3H_7—C_3H_7	318
т.C_4H_9—H	373	и.C_3H_7—и.C_3H_7	320
CH_2 = CH—H	435	C_4H_9—и.C_3H_7	318
CH_2 = $CHCH_2$—H	301	C_4H_9—C_4H_9	310
ц.C_6H_{11}—H	389	т.C_4H_9—т.C_4H_9	264
ц.C_5H_9—H	389	CH_2 = CH_2	502
C_6H_5—H	427	CH_2CH—CH_3	394
$C_6H_5CH_2$—H	348	CH_2CHCH_2—CH_3	260
$C_6H_5CH_2CH_2$—H	394	$CH_2C(CH_3)$—C_2H_5	268
$(C_6H_5)_2CH$—H	310		310
	423		293
	406		364
CH_3—SH	293	C_6H_5—CH_3	381
$C_2H_5CH_2$—SH	289	C_6H_5—C_2H_5	368
C_6H_5—SH	222	C_6H_5—C_3H_7	360
CH_3—SCH_3	301	$C_6H_5CH_2$—CH_3	264
C_2H_5—SC_2H_5	289	C_6H_5—C_6H_5	414
CH_3S—SCH_3	293	$C_6H_5CH_2$—$CH_2C_6H_5$	197
C_2H_5S—SC_2H_5	293	$(C_6H_5)_2CH$—$CH(C_6H_5)_2$	159

Примечание. Сокращения: и. — изо, т. — третичный, ц. — циклический.

Промышленные термические процессы проводятся, как правило, под давлениями и сопровождаются гомогенными или гетерогенными реакциями.

Какие же реакции могут протекать в этих условиях? В принципе, любые термические процессы нефтепереработки сопровождаются как эндотермическими реакциями дегидрирования и разложения углеводородов, так и экзотермическими реакциями синтеза, полимеризации, конденсации и т. п. Эти типы реакций различаются не только по знаку тепловых эффектов, но и по температурной зависимости значений свободной энергии Гиббса (см. табл. 2.1). Для эндотермических реакций разложения углеводородов значения ΔG уменьшаются с ростом температуры, а для экзотермических — увеличиваются, т. е. реакции разложения — термодинамически высокотемпературные, а синтеза — термоди-

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

Таблица 2.2. Свободная энтальпия образования некоторых углеводородов при разных температурах

Углеводород	ΔG, кДж/моль, при T, °К			
	298,16	500	800	1200
Метан	−50,828	−32,817	−2,302	41,039
Этан	−32,898	4,889	66,633	151,563
Пропан	−23,498	34,857	127,443	255,362
Бутан	−17,143	60,857	185,039	355,096
Изобутан	−20,928	60,229	188,852	364,811
Пентан	−8,371	90,031	245,983	458,857
Гексан	−0,293	118,446	305,875	561,322
Гептан	8,119	147,076	366,024	664,072
Октан	16,532	175,874	426,503	767,331
Декан	33,358	233,507	547,468	970,101
Этилен	68,146	80,546	102,501	134,317
Пропилен	62,741	93,965	145,701	218,278
Бутен-1	75,531	123,682	206,974	321,197
Изобутилен	58,095	112,085	198,771	318,351
Пентен-1	79,357	151,601	266,118	422,443
Гексен-1	87,644	180,315	326,554	525,743
Гептен-1	96,057	209,108	387,037	628,992
Октен-1	104,468	245,439	447,514	732,256
Децен-1	121,292	245,533	568,472	938,722
Циклопентан	38,633	122,426	256,994	441,279
Циклогексан	31,767	142,603	317,928	554,918
Метилциклопентан	35,786	138,121	301,063	423,071
Бензол	129,901	164,243	221,157	300,476
Толуол	122,343	175,004	260,488	378,793
Кумол	137,028	232,125	382,889	588,901
Ацетилен	209,281	197,541	180,733	159,423
Бутадиен-1,3	150,722	180,189	228,029	294,236

В интервале температур 300—1200 °С, в котором осуществляется большинство промышленных процессов нефтепереработки, свободная энтальпия линейно зависит от температуры (табл. 2.2):

$$-\Delta G = a + bT. \qquad (2.2)$$

В уравнении (2.2) значение коэффициента b увеличивается с ростом теплового эффекта реакции (для эндотермических реакций $b > 0$, а для экзотермических $b < 0$). В реакциях с небольшим тепловым эффектом (например, изомеризации или гидрокрекинга) ΔG мало зависит от температуры. В реакциях же со значительным тепловым эффектом (выделение или поглощение) эта зависимость заметно значительнее.

Существенное влияние на величину константы скоростей реакций оказывает, в соответствии с принципом Ле-Шателье—Брауна, давление. Его рост способствует протеканию реакций с уменьшением объема (в основном реакции синтеза). Низкие же давления ускоряют реакции разложения.

Прогнозирование вероятности образования того или иного продукта разложения при осуществлении термических процессов также может базироваться на основе термодинамических данных, в частности, на значениях энергии связи между атомами в молекулах. Так, анализ табл. 2.2 позволяет сделать следующие выводы о направлении разложения углеводородов.

1. В молекулах алканов энергия разрыва связи между крайним атомом углерода и водородом наибольшая в метане (431 кДж/моль), и она снижается по мере увеличения числа углеродных атомов до 4 и затем становится постоянной (на уровне 394 кДж/моль).

2. В нормальных алканах энергия разрыва связи между атомами водорода и находящегося внутри цепи углерода постепенно уменьшается в направлении к середине цепи (до 360 кДж/моль).

3. Энергия отрыва атома водорода от вторичного, и особенно от третичного атома углерода несколько меньше, чем от первичного.

4. В молекуле алкенов энергия отрыва атома водорода от углеродного атома с двойной связью значительно больше, а от атома углерода, находящегося в сопряжении с двойной связью, — значительно ниже, чем энергия С—Н-связи в алканах.

5. В нафтеновых кольцах прочность связи С—Н такая же, как в связях вторичного атома углерода с водородом в молекулах алканов.

6. В молекулах бензола и алкилароматических углеводородов энергия связи между атомом углерода в кольце и водородом сопоставима с прочностью С—Н-связи в метане, а энергия отрыва водорода от углерода, сопряженного с ароматическим кольцом, значительно ниже, чем энергия С—Н-связи в алканах.

7. Энергия разрыва углерод-углеродной связи в молекулах всех классов углеводородов всегда ниже энергии С—Н-связи (примерно на 50 кДж/моль).

8. В молекулах алканов длина, строение цепи и местоположение разрываемой связи оказывают влияние на энергию разрыва углерод-углеродной связи качественно, аналогично влиянию их на прочность С—Н-связи. Так, связь между крайними углеродными атомами ослабляется по мере увеличения числа углеродных атомов (от 360 для этана до 335 кДж/моль для пентана и выше), а связь между внутренними углеродными атомами — по мере приближения к середине цепи (до 310 кДж/моль). Например, энергия разрыва связи С—С в молекуле *н*-октана в зависимости от ее местоположения изменяется следующим образом: 335; 322; 314; 310; 314; 322; 335 кДж/моль.

9. Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем С—С-связи в комбинациях с первичным, вторичным ($С_{вт}$) и третичным ($С_{тр}$) атомами углерода. Энергия разрыва углерод-углеродной связи

(D_{C-C}) уменьшается в следующей последовательности:

$$D_{C-C} > D_{C-C_{вт}} > D_{C-C_{тр}} > D_{C_{вт}-C_{вт}} > D_{C_{вт}-C_{тр}} > D_{C_{тр}-C_{тр}}.$$

10. В алкенах углерод-углеродные двойные связи значительно прочнее (но менее чем в 2 раза), чем С—С-связи в алканах. Так, энергия разрыва С = С-связи в этилене составляет 500 кДж/моль. Однако С—С-связи, сопряженные с двойной (т. е. находящиеся к ней в *b*-положении), значительно слабее С—С-связи в алканах.

11. Энергия разрыва углерод-углеродной связи в кольце циклопентана (293 кДж/моль) и циклогексана (310 кДж/моль) несколько меньше С—С-связи в середине цепи нормального гексана (318 кДж/ моль).

12. В алкилароматических углеводородах углерод-углеродная связь, сопряженная с ароматическим кольцом (С—$C_{ар}$), менее прочна, чем связь С—С в алканах. Сопряжение с ароматическим кольцом снижает

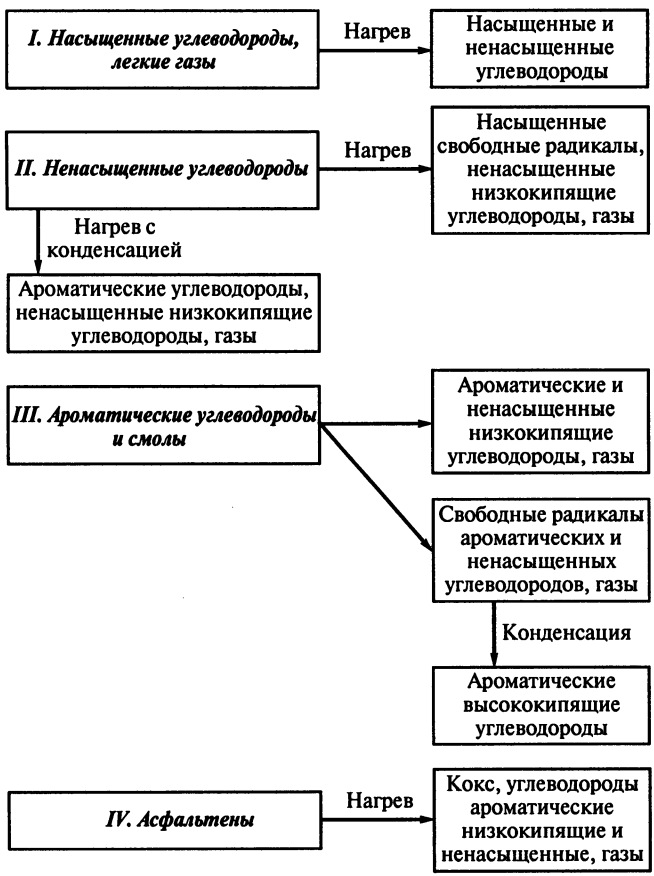


Рис. 2.1. Схемы превращений углеводородов при термолизе сырья

прочность углерод-углеродной связи приблизительно в такой же степени, как и сопряжение с двойной связью. Сопряжение с несколькими бензольными кольцами снижает прочность С—С-связи еще больше.

13. Энергия разрыва (диссоциации) атомов водорода в молекуле водорода несколько выше С—Н-связи в наиболее термостойком метане и составляет 435 кДж/моль.

14. По прочности связь С—S в меркаптанах и связь S—S в дисульфидах сопоставима со связью С—С в алканах.

Очевидно, что при термолизе углеводородного сырья будут разрываться в первую очередь наиболее слабые связи и образовываться продукты преимущественно с меньшей свободной энергией образования. Таким образом, термодинамический анализ позволяет прогнозировать компонентный состав и подсчитать равновесные концентрации компонентов в продуктах реакций в зависимости от условий проведения термических, а также каталитических процессов.

Схемы (I—IV) химических превращений углеводородов при термолизе представлены на рис. 2.1.

2.1.2. Кинетические основы термических процессов

Химическая кинетика — наука о механизме и скоростях химических реакций.

Знание закономерностей химической кинетики протекания реакций позволяет в термодинамически разрешенной области проводить расчеты реальных концентраций и выходов продуктов реакций, составлять материальные и тепловые балансы процессов и аппаратов, определять размеры реакционных аппаратов и т.д.

Данные по механизму и кинетике химических реакций имеют не только чисто теоретическое, но и большое практическое значение. Познание механизма реакций заключается в установлении энергетически наивыгодных реакционных маршрутов, структуры образующихся в отдельных микростадиях промежуточных веществ (активных комплексов, частиц и др.) в зависимости от типа и строения реагирующих молекул и способа активации реакций. В свою очередь, механизм реакций представляет основу для установления кинетических закономерностей протекания реакций во времени в зависимости от параметров химического процесса.

Химические реакции, протекающие в промышленных химико-технологических процессах, в том числе в процессах нефтепереработки, весьма разнообразны, их классифицируют по следующим признакам:

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

— *по способу активации реагирующих веществ:* термические, каталитические, фотохимические, радиационно-химические, биохимические, плазменно-химические, сонолитические (т.е. осуществляемые под воздействием ультразвука) и др.;

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

— *по фазовому состоянию реакционной системы* (т. е. с учетом реакционной поверхности в топохимических и каталитических процессах): гомогенные и гетерогенные;

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

— *по гидродинамическому режиму реакционного аппарата:* осуществляемые в реакторах идеального вытеснения (проточные и проточно-импульсные) и идеального смешения (с псевдоожиженным слоем; проточно-циркуляционные с большой кратностью циркуляции; с мешалкой или барботажным перемешиванием);

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

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

Кинетическое уравнение устанавливает зависимость скорости реакции (w_i) от параметров, наиболее важные из которых: концентрация, температура, давление и активность катализатора (в случае каталитических реакций):

$$w_i = f(C_i, T, P). \qquad (2.3)$$

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

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

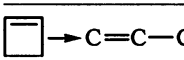
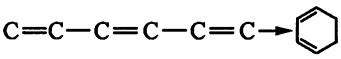
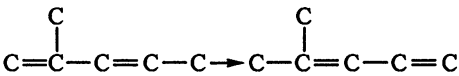
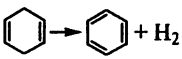
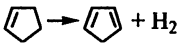
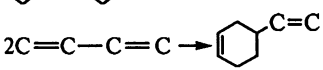
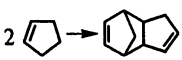
В соответствии с законом действующих масс скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам:

$$v_{ij} = k_i C_1^{n_1} C_2^{n_2} \ldots = k_i \prod C_i^{n_i}, \qquad (2.4)$$

где k_i — константа скорости i-й реакции; j — число исходных реагирующих веществ; n_1, n_2, ... порядки реакций по соответствующим реагентам.

Для каталитических реакций величина k_i при данной температуре является количественным критерием активности катализатора.

Таблица 2.3. Кинетические параметры некоторых молекулярных реакций углеводородов

Тип реакции	k_0, $с^{-1}$(k_0, $см^3 \cdot моль \cdot с^{-1}$)*	E, кДж/моль
	$10^{13,3}$	137
	$10^{11,9}$	125
	$10^{11,2}$	137
	10^{12}	178
	10^{13}	246
	($10^{10,22}$)	103
	($10^{9,78}$)	71

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

В табл. 2.3 приведены кинетические параметры (предэкспоненциальный множитель K_0 и энергия активации E в уравнении Аррениуса).

Если на какой-либо связи в молекуле сосредоточится энергия, равная или больше прочности связи, то эта связь разрывается. Распад связи, в принципе, может идти с переходом электронов двухэлектронной связи на орбитали разных атомов или одного из атомов. В первом случае (*гомолитический распад*) образуется два радикала или бирадикал.

Во втором случае (*гетеролитический распад*) образуется два разноименно заряженных иона.

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

Энергия активации термического разложения углеводородных молекул на ионы настолько велика, что такой распад в газовой фазе при обычных условиях не происходит.

Предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции распада углеводородных молекул на радикалы в большинстве случаев составляет 10^{15}—10^{17} $с^{-1}$. В первом приближении предэкспоненты в значениях констант скорости распада углеводородной молекулы по различным связям одинаковы, следовательно, с наибольшей скоростью молекула распадается на радикалы по наименее прочной связи.

Продукты реакции могут участвовать в стадиях как продолжения, так и инициирования и обрыва цепей. В результате кинетика термического разложения исходного углеводорода может сильно изменяться с увеличением глубины реакции.

В зависимости от конкретного механизма реакции продукты ее могут ускорять стадии инициирования и обрыва цепей и вызывать новые реакции продолжения цепи. Поэтому с ростом глубины реакции могут и самоускоряться, и самотормозиться.

2.1.3. Основы управления термическими процессами

СЫРЬЕ

При осуществлении промышленных термических процессов переработки углеводородного сырья следует учитывать его термостабильность. Она определяется групповым химическим и фракционным составом этого сырья. При близком групповом химическом составе сырья его термостабильность будет снижаться с утяжелением фракционного состава.

Термическая устойчивость углеводородов повышается в ряду *н*-алканы — изоалканы — циклоалканы — ароматические — нафтено-ароматические — полициклические ароматические углеводороды. Обогащение сырья ароматическими углеводородами значительно повышает его термическую стабильность.

Соотношение в сырье алканов и ароматических углеводородов играет большую роль в кинетике коксообразования при его термическом разложении. Алканы снижают устойчивость сырья, способствуя выпадению асфальтенов и их осаждению на стенках змеевика печи, приводящему к коксообразованию.

Сырье парафинового основания как наименее стабильное будет наилучшим для процессов, целевыми продуктами которых являются продукты разложения (газ пиролиза, бензиновые и газойлевые фракции установок термического крекинга под давлением). Напротив, ароматическое сырье предпочтительно для процессов, где целевым будет продукт поликонденсации — нефтяной кокс. Нафтеновое сырье как промежуточное в зависимости от глубины крекинга может дать легкие продукты разложения типа деалкилированных нафтенов, которые, попадая в крекинг-бензин, сообщают ему более высокое октановое число, чем у бензина, полученного при крекинге парафинистого сырья. При более глубоком превращении, например при пиролизе, нафтеновое сырье дает меньше газа, но в смоле содержится больше ароматических углеводородов, чем при пиролизе парафинистого сырья. При этом реакциям разложения, как было сказано выше, способствуют высокие температуры в сочетании с малой продолжительностью процесса, а реакциям уплотнения — длительное время протекания и давления при более умеренных температурах.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Из уравнения Аррениуса следует, что скорость химической реакции увеличивается в 2—4 раза при повышении температуры на каждые 10 °С. В промышленных же условиях термических процессов чаще используют понятие «температурный градиент скорости», т.е. число градусов, на которое необходимо повысить температуру для удвоения скорости реакции. Понятно, что температурные градиенты скорости различны для разных температурных интервалов.

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

По данным С. Н. Обрядчикова, во многих температурных интервалах продолжительность реакции и температура взаимозаменяемы, т.е. один и тот же результат термического процесса можно получить, сокращая продолжительность реакции и повышая температуру, и наоборот.

Известно, что умеренные температуры крекинга способствуют реакциям уплотнения; при этом энергия активации реакций уплотнения значительно меньше, чем для реакций разложения. Таким образом, чтобы увеличить выход продуктов разложения (газа, бензина) и снизить выход продуктов уплотнения (остатка, кокса), следует иметь в реакционной зоне по возможности высокую температуру при соответственной небольшой продолжительности процесса.

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

При рассмотрении основных факторов, влияющих на протекание термического крекинга, следует учитывать, что сырье и продукты термодеструкции могут находиться в реакционной зоне в газовой или жидкой (чаще в смешанной, газожидкостной) фазе. Для легкого дистиллятного сырья температура процесса всегда выше температуры полного испарения сырья. Если применяют высокое давление, температура полного испарения сырья повышается. Однако и в этом случае сырье обычно находится в газовой фазе, так как температура в зоне реакции выше критической температуры сырья. Иное положение создается при крекинге тяжелого остаточного сырья. В этом случае, как правило, сы-

рье и продукты находятся в смешанном состоянии (жидкость и пары): чем выше температура и чем ниже давление, тем больше доля газовой фазы. Фазовое состояние продуктов крекинга зависит и от глубины превращения сырья, так как при значительном выходе продуктов разложения высокое парциальное давление их паров обеспечит переход в газовую фазу и более высококипящих продуктов уплотнения.

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

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

Повышение давления влияет не только на скорость реакций, но и на их направление, т. е. на состав продуктов крекинга. С увеличением давления возрастает скорость вторичных превращений продуктов разложения (полимеризация, алкилирование, перераспределение водорода). Таким образом, с повышением давления уменьшается выход газообразных продуктов распада и увеличивается количество продуктов уплотнения.

С повышением давления сокращается объем газовой фазы, причем плотность ее возрастает примерно пропорционально давлению. Если легкоиспаряющееся сырье подвергать крекингу при низком давлении, удельный объем паров и скорость их движения будут очень велики и для их выдерживания в реакционной зоне в течение времени, необходимого для химического превращения, потребуется значительный объем реакционного пространства. Стремление к сокращению реакционного объема привело к широкому распространению крекинг-установок при повышенном давлении.

Установки крекинга, на которых перерабатывали облегченное сырье при низком давлении (установки парофазного крекинга), имели низкую производительность и, следовательно, были нерентабельными, поэтому их широкое внедрение в нефтеперерабатывающую промышленность затормозилось. Однако для такой разновидности термического крекинга, как пиролиз, где низкое давление оправдано большим выходом газообразных целевых продуктов (этилен, пропилен), а также для

так называемых термоконтактных процессов низкое давление может являться положительным фактором, так как оно способствует реакциям распада и быстрому удалению из реакционной зоны продуктов первичного разложения исходного сырья.

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

РОЛЬ РЕЦИРКУЛЯЦИИ

Для дистиллятного сырья, подвергаемого термокрекингу, при повышении температуры выход бензина растет и достигает максимума. При дальнейшем повышении температуры выход его снижается в результате усиленного газообразования и коксообразования. Для этого сырья максимальный выход бензина может составить лишь 50 % от максимально возможного. Для крекинга тяжелых остатков этот показатель значительно ниже.

Поскольку часть сырья при крекинге не превращается, то в некоторых схемах производится выделение непрореагировавшей части сырья и возврат ее в зону реакции — это так называемый крекинг с рециркуляцией. В результате этого при сравнительно низком коксообразовании увеличивается выход бензина, но соответственно сокращается производительность установки по свежему сырью. Отношение количества рециркулирующей фракции к количеству свежего сырья называется коэффициентом рециркуляции, а отношение загрузки печи к количеству свежего сырья — коэффициентом загрузки.

Например, если принять, что 40 % общей загрузки сырья останется непревращенным, а величина загрузки печи равна 100 %, то при установлении режима в печь будет поступать 60 % свежего сырья и 40 % возвращенного в качестве рециркулята, и тогда коэффициент рециркуляции будет составлять:

$$K_р = 40/60 = 0{,}67, \quad (2.5)$$

а коэффициент загрузки

$$K_з = 100/60 = 1{,}67, \quad (2.6)$$

т. е. коэффициент загрузки складывается из коэффициента рециркуляции плюс 1.

При выходе бензина за однократный пропуск в 20 % с коэффициентом загрузки 1,67 выход бензина на свежее сырье с учетом рециркуляции возрастет и составит 33,4 % (20 · 1,67). Необходимо отметить, что при проведении крекинга с рециркуляцией содержание ароматических и непредельных соединений в продуктах будет увеличиваться, а парафиновых углеводородов — уменьшаться.

При крекинге гудрона с целью получения котельного топлива (т.е. висбрекинге) рециркулят оставляют в крекинг-остатке для обеспечения необходимой вязкости, т.е. в этом случае процесс проводится без рециркуляции, в отличие от процесса, в котором остаток используется в качестве сырья (при производстве битума, кокса и т.п.).

Продукты термолиза углеводородного сырья — это газы, жидкость и твердые вещества — кокс. Газообразные продукты богаты, как правило, ненасыщенными углеводородами. Термолиз сырья, обогащенного моноядерными ароматическими углеводородами, позволяет получить крекинг-газ со значительным содержанием водорода.

Газообразные продукты крекинга под давлением и коксования тяжелого жидкого сырья богаты сухой частью и содержат до 30 % непредельных углеводородов.

Рост давления снижает выход газа за счет протекания реакций полимеризации и гидрирования.

Жидкие продукты термолиза характеризуются повышенным содержанием непредельных и ароматических углеводородов. С утяжелением их фракционного состава наблюдается снижение непредельности и рост ароматичности.

В состав кокса помимо углерода (94—95 %) и водорода входят сера, азот, кислород, металлы.

2.2. Промышленные термические процессы переработки углеводородного сырья

2.2.1. Термический крекинг под давлением

Параметры процесса. Термический крекинг под давлением проводят с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов, термогазойля (сырья для производства технического углерода) и

дистиллятного крекинг-остатка (для производства высококачественного, анизотропного игольчатого кокса).

Термохимия процесса определяется его жесткостью. Термохимические реакции крекинга являются эндотермическими, и для их протекания необходим нагрев. Глубина протекания реакций зависит от продолжительности температурного воздействия, причем зависимость от времени линейная, а зависимость от температуры описывается законом Аррениуса. Для учета комбинированного эффекта времени и температуры используется понятие «жесткость».

Процесс осуществляется под давлением от 2 до 7 МПа при температуре 480—540 °С. Выход светлых продуктов при крекинге остаточного сырья не превышает 30—35 %. Время пребывания сырья в зоне реакции — 1,5—2,5 мин (10—15 мин — в выносной камере).

Сырье и продукты. Используется остаточное (мазуты, гудроны и полугудроны — около 70 %) и дистиллятное сырье (тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза, экстракты селективной очистки масел и др.).

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

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

С утяжелением фракционного состава продуктов крекинга их непредельность снижается; крекинг-газойли, выкипающие в пределах 200—350 °С и часто используемые (после очистки) как компоненты дизельного топлива, имеют иодное число 40—50 г I_2 на 100 г. Более тяжелые фракции обычно возвращают на рециркуляцию или выводят в виде тяжелого газойля (коксование) или крекинг-остатка (крекинг под давлением). В зависимости от режима процесса и качества сырья эти продукты более или менее ароматизированы. Крекинг-остатки содержат довольно много смолисто-асфальтеновых веществ и некоторое количество твердых частиц — карбоидов.

Принципиальная схема. Известно несколько вариантов процесса:

— крекинг в реакционном змеевике без выделения зоны крекинга в отдельную секцию;

— крекинг с выносной реакционной камерой с различным уровнем жидкой фазы;

— повторный крекинг дистиллятных продуктов или в смеси с исходным сырьем в отдельной печи;

— крекинг с дополнительной разгонкой крекинг-остатка в вакууме.

Выбор технологической схемы процесса зависит от типа перерабатываемого сырья. Общим для всех установок термокрекинга можно считать наличие трубчатой печи. Для обеспечения требуемой глубины превращения при переработке остаточного и тяжелого сырья предусмотрены специальные реакционные аппараты, в которых сырье выдерживается определенное время при температуре реакции.

На установках термокрекинга сохранена оправдавшая себя двухпечная схема с рециркуляцией. При этом в первой печи проходит мягкий крекинг исходного сырья, а во второй — жесткий крекинг более термостойких дистиллятных рециркулируемых фракций, что приводит к необходимому росту глубины ароматизации термогазойля.

На рис. 2.2 представлена принципиальная технологическая схема установки термокрекинга тяжелого дистиллятного сырья.

Установка состоит из следующих секций: реакторный блок, включающий печи крекинга тяжелого *1* и легкого *2* сырья и выносную реакционную колонну *3*; отделение разделения продуктов крекинга, которое включает испарители высокого *4* и низкого *7* давления для отделения крекинг-остатка, комбинированную ректификационную колонну высокого давления *6*, вакуумную колонну *9* для отбора вакуумного термо-

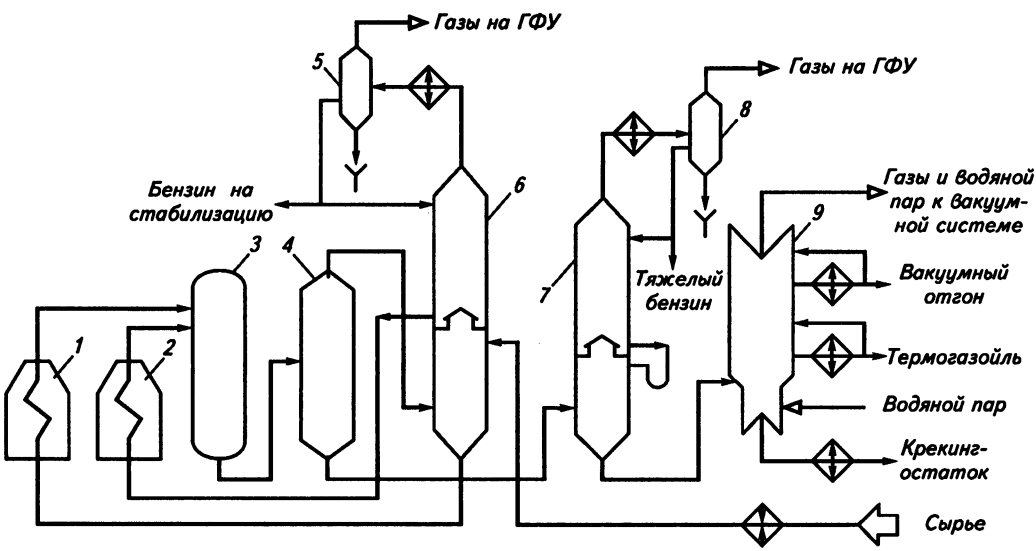


Рис. 2.2. Принципиальная технологическая схема установки термического крекинга дистиллятного сырья

газойля и тяжелого крекинг-остатка и газосепараторов *5* и *8* для отделения газа от нестабильного бензина.

Исходное сырье после нагрева в теплообменниках поступает в нижнюю секцию колонны *6*. Она разделена на 2 секции полуглухой тарелкой, которая позволяет перейти в верхнюю секцию только парам. Продукты конденсации паров крекинга в верхней секции накапливаются в аккумуляторе (кармане) внутри колонны. Потоки тяжелого и легкого сырья, отбираемые соответственно с низа и из аккумулятора *6*, подаются в змеевики трубчатых печей *1* и *2*, где нагреваются до температур соответственно 500 и 550 °С и далее поступают для углубления крекинга в выносную реакционную камеру *3*. Продукты крекинга затем направляются в испаритель высокого давления *4*. Крекинг-остаток и термогазойль через редукционный клапан поступают в испаритель низкого давления *7*, а газы и пары бензино-керосиновых фракций — в колонну *6*.

Уходящие с верха колонн *6* и *7* газы и пары бензиновой фракции охлаждаются в конденсаторе-холодильнике и поступают в газосепараторы *5* и *8*. Газы поступают на разделение на ГФУ, а балансовое количество бензинов направляется на стабилизацию.

Крекинг-остаток, выводимый с низа испарителя *7*, подвергается вакуумной разгонке в колонне *9* на вакуумный термогазойль и вакуум-отогнанный дистиллятный крекинг-остаток.

В табл. 2.4 приведены основные технологические показатели установки термического крекинга.

Таблица 2.4. Технологические показатели установки термокрекинга дистиллятного сырья с получением вакуумного термогазойля

Аппарат	Температура, °С	Давление, МПа
Печь *1*:		
вход	390—410	5,0—5,6
выход	490—500	2,2—2,8
Печь *2*:		
вход	290—320	5,0—6,0
выход	530—550	2,3—2,9
Реакционная камера *3*:		
верх	495—500	2,0—2,6
низ	460—470	—
Испаритель высокого давления *4*:		
верх	450—460	1,0—1,3
низ	430—440	—
Ректификационная колонна *6*:		
верх	180—220	—
аккумулятор	300—330	0,9—1,3
низ	390—410	—
Испарительная колонна низкого давления *7*:		
верх	170—220	—
низ	400—415	0,25—0,40

Продолжение

Аппарат	Температура, °С	Давление, МПа
Вакуумная колонна *9*:		
вход	305—345	0,007—0,013
верх	70—90	—
низ	300—320	—

Материальный баланс процесса термокрекинга дистиллятного сырья, направленного на получение крекинг-остатка и термогазойля, приведен ниже, % (мас.):

	Крекинг-остаток	Термогазойль
Газ	5,0	5,0
Головка стабилизации бензина	1,3	1,3
Стабильный бензин	20,1	20,1
Термогазойль	24,2	52,6
Дистиллятный крекинг-остаток	48,3	19,9
Потери	1,1	1,1

Для регулирования времени пребывания сырья в реакционной зоне и предотвращения коксоотложений в змеевике печи на ряде установок организован ввод турбулизаторов потока сырья. В этом качестве используют до 10 % (мас.) водяного пара или легкого прямогонного погона и др.

2.2.2. Висбрекинг

ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Висбрекинг в основном используют для снижения вязкости тяжелых нефтяных остатков с целью получения компонента стабильного котельного топлива. Такой способ снижения вязкости приводит к экономии дорогих дистиллятных разбавителей, используемых для получения стандартного котельного топлива.

Висбрекинг может проводиться также и для производства газойля — сырья для процессов каталитического и гидрокрекинга.

Процесс осуществляют при давлении 1—5 МПа и температуре 430—500 °С.

Существуют две принципиальные разновидности процесса висбрекинга: 1) печной висбрекинг (рис. 2.3) — в нагревательно-реакционной печи при температуре 480—500 °С и времени пребывания сырья в зоне реакции 1,5—2,0 мин; 2) висбрекинг с выносной реакционной камерой (сокинг-камерой) — при температуре 430—450 °С, время реакции 10—15 мин (рис. 2.4).

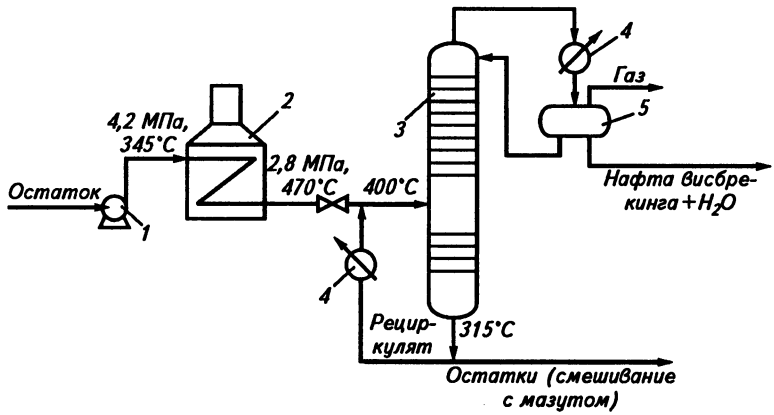


Рис. 2.3. Висбрекинг с использованием змеевика:

1 — сырьевой насос; *2* — нагревательно-реакционная печь; *3* — ректификационная колонна; *4* — теплообменник; *5* — сепаратор

Преимущества второй технологии по сравнению с первой следующие:
— бóльшая продолжительность межремонтного пробега;
— бóльший коэффициент использования рабочего времени;
— более высокая селективность по выходу газойля;
— меньшее потребление топлива и электроэнергии;
— меньшие капитальные затраты;
— более высокая управляемость процесса при эксплуатации благодаря возможности регулирования двух переменных: давления в сокинг-камере и температуры в печи.

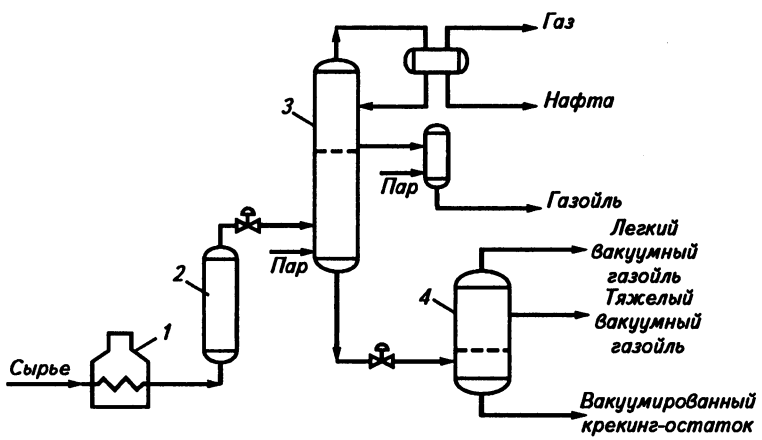


Рис. 2.4. Схема установки висбрекинга с сокинг-камерой и вакуумным испарителем:

1 — печь; *2* — сокинг-камера; *3* — фракционирующая колонна; *4* — вакуумный испаритель

Конверсия сырья в процессе висбрекинга в печи невысокая (14—30 % исходного сырья), отбор светлых нефтепродуктов из гудрона не превышает 5—20 %, а из мазута — 16—22 %.

В настоящее время существует целый ряд объективных и субъективных предпосылок для модернизации и совершенствования процесса висбрекинга. Так, с целью максимального извлечения дистиллятных фракций из продуктов висбрекинга используется технология однократного вакуумного испарения. Разработаны специальные вакуумные испарители (например, фирмы «Shell»), позволяющие увеличить (по сравнению с обычными вакуумными колоннами) продолжительность межремонтного пробега, выход дистиллята и уменьшить объем капитальных затрат. Получаемые газойли существенно расширяют сырьевую базу процессов каталитического и гидрокрекингов.

В отдельных случаях (при отсутствии, например, на предприятии установок гидрокрекинга или каталитического крекинга, а также при их полной загрузке) целесообразно организовать термическую конверсию извлеченного вакуумного дистиллята висбрекинга в дополнительной печи, т.е. крекинг рециркулята. Такое решение дает высокую степень гибкости процесса висбрекинга по сырью и позволяет до 60 % (мас.) мазута перерабатывать в дистилляты более легкие, чем вакуумный газойль.

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ

На установке, перерабатывающей гудрон одной из товарных нефтей и оборудованной вакуумным испарителем и крекингом рециркулирующего вакуумного газойля, получают продукты, выход которых приведен ниже (сырье — остаток вакуумной перегонки, вязкость $\nu = 74$ мм^2/с при 100 °С), % (мас.):

Отходящие газы (C_4–)	2,3
Стабилизированная фракция (C_5—165 °С)*1	10,8
Газойль висбрекинга (165—365 °С)*2	36,5
Отпаренный в вакууме крекинг-остаток (>520 °С)*3	50,4

*1 Давление паров по Рейду RVP < 0,07 МПа.
*2 Температура вспышки 35 °С.
*3 $\nu = 900$ мм^2/с при 100 °С.

Примерно две трети газойля висбрекинга смешивают с отпаренным в вакууме остатком висбрекинга, чтобы получаемое при этом котельное топливо соответствовало требованиям европейских спецификаций. Остаток газойля висбрекинга поступает в суммарный заводской газойль.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Особенности эксплуатации установок висбрекинга приведены ниже.

1. Режим максимальной жесткости с учетом следующих факторов:
— достаточная совместимость продукта с топочным мазутом;
— умеренное отложение кокса в трубах печи;
— каждые 3—9 месяцев необходимо останавливать установку для очистки труб печи от кокса.

2. Расчет некоторых установок на работу в двух режимах: висбрекинга и термического крекинга:
— атмосферный или вакуумный остаток → висбрекинг;
— вакуумный газойль → термический крекинг;
— установка эксплуатируется в попеременном режиме, при разной жесткости.

3. Добавка легких фракций в продукт для обеспечения соответствия техническим уровням на топочный мазут по следующим параметрам: вязкость, плотность, коксуемость по Конрадсону, содержание серы.

На рис. 2.4 представлена принципиальная схема процесса висбрекинга с сокинг-камерой и вакуумным испарителем (без крекинга рециркулята). Подогретое остаточное сырье подается в печь висбрекинга *1*, из которой поступает в сокинг-камеру *2*, крекированное сырье далее поступает во фракционирующую колонну *3*, работающую при атмосферном давлении. Остаток фракционирования из колонны поступает в качестве питания в вакуумный испаритель *4*, в котором при однократном испарении происходит разделение питания на легкий вакуумный газойль (ЛВГ), тяжелый вакуумный газойль (ТВГ) и отпаренный в вакууме крекированный остаток.

На рис. 2.5 представлены для сравнения варианты компаундирования котельного топлива для двух схем — с установкой висбрекинга (вариант I) и с установкой висбрекинга в сочетании с вакуумным испарителем, мощностью 4000 т/сут (вариант II).

Вакуумный испаритель можно с успехом использовать на НПЗ, на которых перерабатывают тяжелые или вакуумные газойли на установках гидрокрекинга или каталитического крекинга флюид (ККФ) или на установках термической конверсии дистиллятов. Вакуумный газойль, переработанный на установках висбрекинга, с учетом его парафинистой природы, представляет хорошее сырье для установок ККФ.

Вакуумный испаритель может быть изготовлен в модульном исполнении, модуль может быть установлен рядом с установкой висбрекинга.

Таким образом, применение процесса висбрекинга остатков вакуумной перегонки мазута, как показывают данные работы промышленных установок, позволяет снизить кинематическую вязкость гудрона в 25—50 раз (например, с $1 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^4$ мм^2/с при 50 °С).

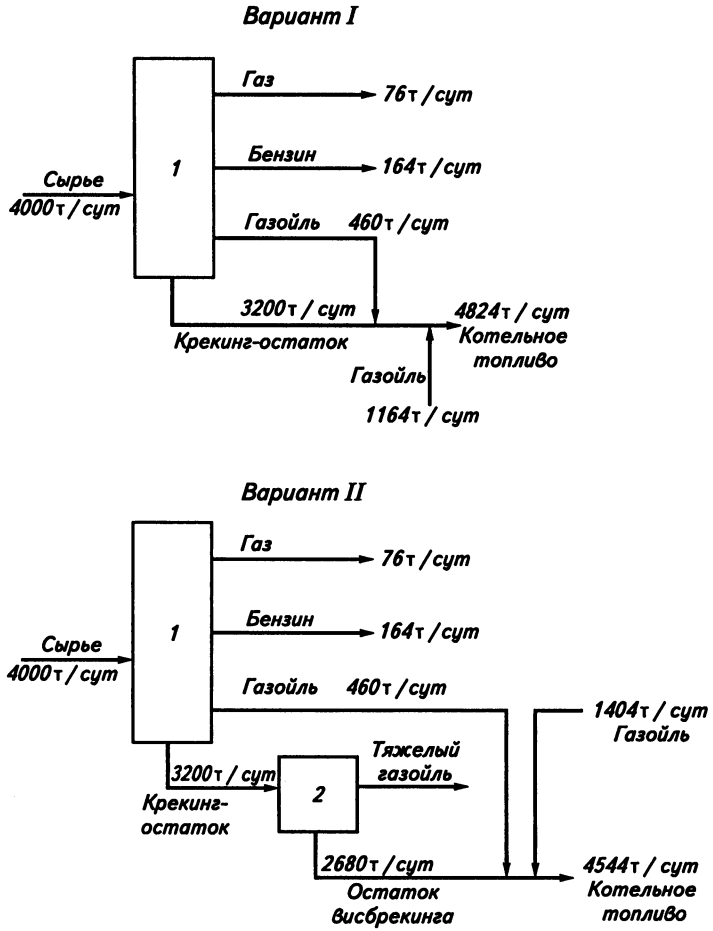


Рис. 2.5. Варианты компаундирования котельного топлива с использованием двух схем:

1 — висбрекинг (печь + колонна); *2* — вакуумный испаритель

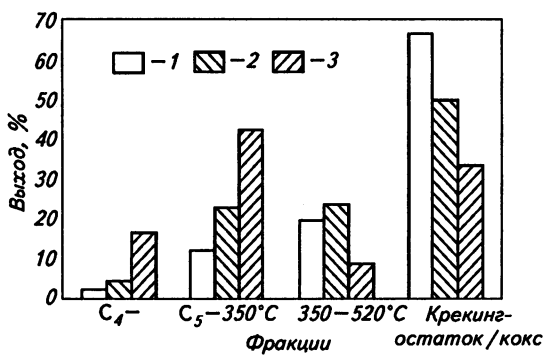


Рис. 2.6. Анализ выхода продуктов термолиза:

1 — висбрекинг; *2* — глубокая термическая конверсия; *3* — замедленное коксование

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВИСБРЕКИНГА

Дальнейшее развитие процесса висбрекинга может быть связано, вероятно, с развитием технологий более глубокой конверсии сырья. Это объясняется тем, что в процессах термической конверсии остатков возможно повышение выхода более ценных продуктов, чем котельное топливо (рис. 2.6).

Каждый нефтеперерабатывающий завод имеет возможность выбора наилучшей технологии термической конверсии в зависимости от расположения и схемы НПЗ, перерабатываемого сырья, ассортимента вырабатываемых продуктов и действующего законодательства в области охраны окружающей среды.

2.2.3. Коксование

МЕХАНИЗМ КОКСОВАНИЯ

Коксование (coking) — одна из наиболее жестких форм термического крекинга нефтяных остатков с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов и нефтяного кокса. Осуществляется при низком давлении и температуре 480—560 °С.

В промышленных условиях при жидкофазном крекинге в качестве конечного продукта образуется твердое углеродистое вещество — кокс. Основная его масса представлена карбоидами, но в процессе образования в коксе могут частично оставаться непревращенные продукты менее глубокого уплотнения — карбены, асфальтены и даже наиболее тяжелые углеводороды. Кокс может являться целевым продуктом, и в этом случае стремятся получить его максимальный выход (коксование). В других случаях образование кокса нежелательно. Например, при пиролизе с целью получения газообразных олефинов в трубчатом реакторе последний может закоксовываться, и в результате пробег установки сокращается.

Начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исходного сырья и режима крекинга. Сырье, содержащее парафиновые и алкилароматические углеводороды, претерпевает вначале разложение, подготовливающее материал для последующих реакций уплотнения; таким материалом являются голоядерные ароматические и непредельные углеводороды. Образование продуктов уплотнения происходит по радикально-цепному механизму через алкильные и бензильные радикалы. Последовательность и тип образующихся продуктов уплотнения ясны из схемы, приведенной на рис. 2.7.

Каждый последующий продукт уплотнения обладает все более высокими молекулярной массой и степенью ароматичности, а также уменьшающейся растворимостью. Карбоиды нерастворимы в горячем бензоле; карбены растворимы в бензоле, но нерастворимы в сероуглероде и



Рис. 2.7. Схема процесса коксообразования

хлороформе; асфальтены растворимы во всех этих растворителях, но осаждаются легкими парафинами.

В основе классификации существующих технологий коксования лежат способы подачи сырья в реакционную зону и выгрузки продуктов. Исходя из этих способов, промышленный способ коксования осуществляют на установках трех типов: периодического коксования (периодические подача сырья и выгрузка продуктов) в кубах, полунепрерывного или замедленного коксования (непрерывная подача сырья и периодическая выгрузка продукта) в камерах (барабанах) и непрерывного коксования (непрерывные подача сырья и выгрузка продуктов) в псевдоожиженном слое кокса-носителя. Периодическое коксование обеспечивает наибольший выход кокса — до 50 % от сырья.

При замедленном (полунепрерывном) коксовании (delayed coking) из гудрона малосернистых нефтей получают до 25 % электродного кокса, а из дистиллятного крекинг-остатка — около 38 % электродного игольчатого кокса.

Непрерывное коксование или термоконтактный крекинг — ТКК (fluid coking) позволяет перерабатывать наиболее тяжелое сырье и обеспечивает выход кокса от 10 до 25 % (мас.) от сырья. Использование газификации получаемого порошка кокса, исключающей вредные выбросы в окружающую среду, позволило создать комбинированный процесс — флексикокинг.

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ

В качестве сырья используют тяжелые нефтяные остатки и кубовые остатки различных производств: гудроны, мазуты, смолы пиролиза,

крекинг-остатки. За рубежом используют также каменноугольные пеки и сланцевые смолы, тяжелые нефти из битуминозных пород и др.

Качество сырья коксования оценивают по показателям плотности, коксуемости по Конрадсону, содержанию серы и металлов, а также групповому химическому составу.

Поскольку сырье представляет собой тяжелый остаток, богатый смолами и асфальтенами (т. е. коксогенными компонентами), имеется большая опасность его закоксуемости при такой высокой температуре в змеевиках самой печи. Поэтому для обеспечения нормальной работы реакционной печи процесс коксования должен быть «задержан» до тех пор, пока сырье, нагревшись до требуемой температуры, 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, специальной ее конструкции, подачи турбулизатора и т.д. Опасность закоксовывания реакционной аппаратуры, кроме того, зависит и от качества исходного сырья, прежде всего от его агрегативной устойчивости. Так, тяжелое сырье, богатое асфальтенами, но с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, характеризуется низкой агрегативной и, как следствие, кинетической устойчивостью, и оно быстро расслаивается в змеевиках печи, что является причиной коксоотложения и прогара труб. Для повышения устойчивости сырья на современных установках замедленного коксования (УЗК) к сырью добавляют ароматические концентраты, такие как экстракты масляного производства, тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза и др.

Средний выход кокса на отечественных УЗК ныне составляет около 20 % (мас.) от сырья, в США = 30,7 % (мас.), в то время как на некоторых передовых НПЗ выход кокса значительно выше 30,9 % (мас.). Низкий показатель по выходу кокса на многих УЗК обусловливается низкой коксуемостью перерабатываемого сырья, поскольку на коксование направляется преимущественно гудрон с низкой температурой начала кипения (480 °С), что связано с неудовлетворительной работой вакуумных колонн АВТ, а также с тем, что из-за нехватки сырья в переработку часто вовлекается значительное количество мазута.

Для определения выхода продуктов коксования χ используется целый ряд эмпирических уравнений, например:

— для кокса: $\chi_к = 1{,}5 - 1{,}6K$ ($\chi_к$ — выход кокса, % (мас.); K — коксуемость сырья по Конрадсону, % (мас.));

— для бензина: $\chi_б = \sqrt{\rho_с - 0{,}940/0{,}00019}$ ($\chi_б$ — выход бензина 40—205 °С, % (мас.); $\rho_с$ — относительная плотность сырья);

— для керосино-газойлевой фракции: $\chi_{к\text{-}г} = (248/\rho_с - \chi_б)/(212/\rho_{к\text{-}г} - 169)$ ($\chi_{к\text{-}г}$ — выход керосино-газойлевой фракции (до 510 °С), % (об.); $\rho_с$ и $\rho_{к\text{-}г}$ — плотность соответственно сырья и керосино-газойлевой фракции; $\chi_б$ — выход бензина, % (об.).

Выход газа определяют по разности выходов остальных продуктов.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляют различные требования. Основные показатели качества коксов: содержание серы, золы, летучих компонентов, гранулометрический состав, пористость, истинная плотность, механическая прочность, микроструктура и др.

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

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

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

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

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

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

Наиболее часто используемое сырье для производства игольчатого кокса — это малосернистые ароматизированные остатки термического крекинга газойлей каталитического крекинга, экстрактов масляного производства, тяжелой смолы пиролиза углеводородов, а также каменноугольной смолы. Аппаратурное оформление установки коксования для получения игольчатого кокса такое же, как на обычных УЗК. Температурный режим коксования при производстве игольчатого кокса примерно такой же, как при получении рядового кокса, только несколько выше коэффициент рециркуляции и давление в реакторах. Прокалка игольчатого кокса по сравнению с рядовым проводится при более высоких температурах (1400—1500 °С).

Производство игольчатого кокса требует обязательного наличия на НПЗ установки термического крекинга дистиллятного сырья и УЗК. Имеющиеся на заводе ароматизированные остатки подвергают термическому крекингу под повышенным давлением (6—8 МПа) с целью дальнейшей ароматизации и повышения коксуемости остатка.

В табл. 2.5 приведены типичные материальные балансы установок УЗК.

Таблица 2.5. Материальный баланс установок замедленного коксования при работе на различном сырье

Сырье	Плотность сырья ρ_4^{20}	Коксуемость сырья, % (мас.)	Выход, % (мас.)					Потери*, % (мас.)
			газ	бензин (н. к.—205 °С)	легкий газойль (205—350 °С)	тяжелый газойль (>350 °С)	кокс	
Мазут	0,950	9,9	4,5	7,5	40,0	29,0	15,0	4,0
Полугудрон	0,965	12,6	6,0	12,0	30,0	26,0	22,0	4,0
Гудрон	0,991	16,0	7,0	16,0	26,0	23,0	24,0	4,0
Крекинг-остаток:								
облегченный	1,012	20,0	7,5	7,0	17,0	32,0	32,0	4,5
утяжеленный	1,024	23,0	8,0	6,8	12,0	35,0	35,0	3,2

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

Получаемые при коксовании жидкие дистилляты имеют невысокие эксплуатационные показатели (из-за повышенного содержания в них непредельных и сернистых соединений) и требуют дальнейшей термогидрокаталитической обработки для вхождения в состав товарных топлив.

Наличие в газе непредельных углеводородов создает предпосылки для его использования (после соответствующего фракционирования) в процессах алкилирования, полимеризации и др.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

Процесс замедленного коксования является непрерывным по способу подачи сырья на коксование и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим по способу выгрузки кокса из камер. Установки замедленного коксования (УЗК) включают в себя следующие блоки: нагревательный, реакционный, фракционирующий и для выгрузки и сортировки кокса.

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

На современных модернизированных УЗК используются печи объемно-настильного и вертикально-факельного пламени и коксовые камеры (барабаны) большого диаметра (5,5—7,0 м; высота 27—30 м). В них предусмотрена высокая степень механизации трудоемких работ и автоматизации процесса.

По технологическому оформлению УЗК всех типов различаются между собой незначительно и преимущественно работают по следующей типовой схеме: первичное сырье → нагрев в конвекционной сек-

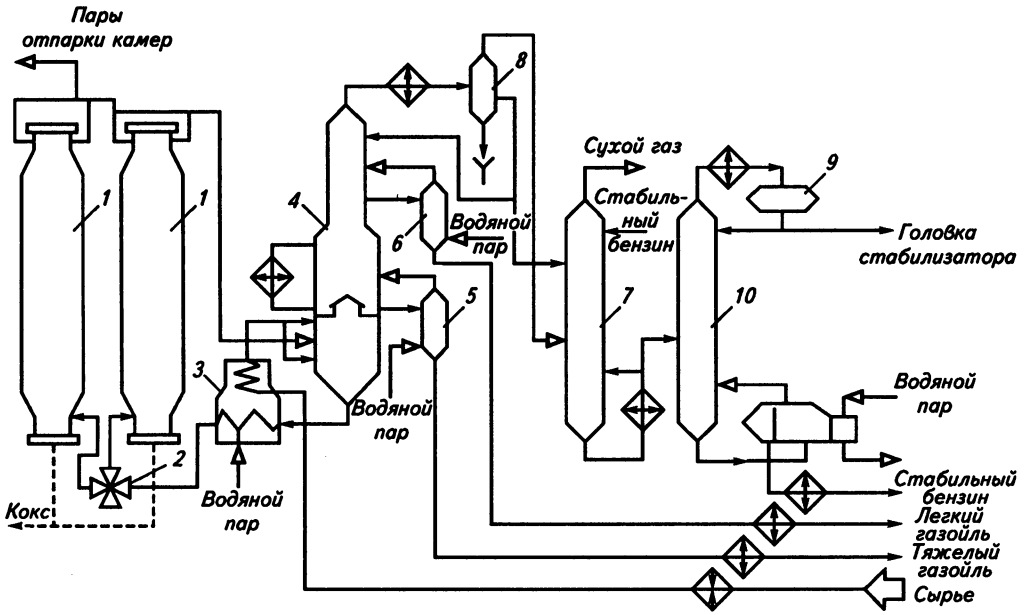


Рис. 2.8. Принципиальная технологическая схема двухблочной установки замедленного коксования

ции печи → нагрев и извлечение рециркулята в нижней секции ректификационной колонны → нагрев вторичного сырья в радиантной секции печи → коксование в камерах → фракционирование.

На рис. 2.8 представлена принципиальная технологическая схема нагревательно-реакционно-фракционирующей секции двухблочной установки замедленного коксования. Сырье — гудрон или крекинг-остаток (или их смесь) — нагревается в теплообменниках и конвекционных змеевиках печи и поступает на верхнюю каскадную тарелку колонны *4*. Часть сырья подается на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэффициента рециркуляции. Под нижнюю каскадную тарелку этой колонны подаются горячие газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В результате контакта сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования сырье нагревается (до температуры 390—405 °С), при этом низкокипящие его фракции испаряются, а тяжелые фракции паров конденсируются и смешиваются с сырьем, образуя так называемое вторичное сырье.

Вторичное сырье с низа колонны *4* забирается печным насосом и направляется в реакционные змеевики печей *3* (их две, работают параллельно), расположенные в радиантной их части. В печах вторичное сырье нагревается до 490—510 °С и поступает через четырехходовые краны *2* двумя параллельными потоками в две работающие камеры *1*; две другие камеры в это время находятся в цикле подготовки. Поступая в низ ка-

мер, горячее сырье постепенно заполняет их; так как объем камер большой, время пребывания сырья значительно, в них происходит крекинг сырья. Пары продуктов коксования непрерывно уходят из камер в колонну *4*, а утяжеленный остаток задерживается в камере. Жидкий остаток постепенно превращается в кокс.

Фракционирующая часть УЗК включает основную ректификационную колонну *4*, отпарные колонны *6* и *5*, фракционирующий абсорбер *7* для деэтанизации газов коксования и колонну стабилизации бензина *10*.

Колонна *4* разделена полуглухой тарелкой на две части: нижнюю (конденсатор смешения, но не отгонная секция колонны) и верхнюю (выполняет функцию концентрационной секции ректификационных колонн). В верхней части *4* осуществляется разделение продуктов коксования на газ, бензин, легкий и тяжелый газойли. В колонне *4* температурный режим регулируется верхним острым и промежуточным циркуляционными орошениями. Легкий и тяжелый газойли выводятся через отпарные колонны соответственно *6* и *5*.

Газы и нестабильный бензин из сепаратора *8* поступают во фракционирующий абсорбер *7*. В верхнюю часть *7* подается охлажденный стабильный бензин, в нижнюю часть подводится теплота посредством кипятильника с паровым пространством. С верха абсорбера *7* выводится сухой газ, а снизу — насыщенный нестабильный бензин, который подвергается стабилизации в колонне *10*, где от него отгоняется головка, состоящая из пропан-бутановой фракции. Стабильный бензин охлаждается, собирается в емкости *9*, очищается от сернистых соединений щелочной промывкой и выводится с установки.

Коксовые камеры работают по циклическому графику. В них последовательно чередуются циклы: коксование, охлаждение кокса, выгрузка его и разогрев камер. Когда камера заполнится примерно на 70—80 % по высоте, поток сырья с помощью переключающих кранов переводят в другую камеру. Заполненную коксом камеру продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты поступают вначале в колонну *4*. После того как температура кокса понизится до 400—405 °С, поток паров отключают от колонны и направляют в скруббер (на рисунке не показан). Водяным паром кокс охлаждают до 200 °С, после чего в камеру подают воду.

После охлаждения кокс из камер выгружают. Для этой операции применяют гидравлический метод. Пласты кокса разрушаются струей воды под давлением 10—15 МПа. Над каждой камерой установлены буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборудования. На вышке закрепляется гидродолото, с помощью которого в слое кокса пробуривается центральное отверстие. Затем гидродолото заменяют гидрорезаком. Гидрорезак снабжен соплами, из которых подаются сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры. Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс. Далее кокс поступает в отделение внутриустановочной обработки и

транспортировки, где осуществляется дробление, сортировка на три фракции и транспортировка в склады или на прокалку.

Ниже приведен типичный цикл работы камер, 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 нефтепродуктов	7,0
Резервное время	~3,0
Итого:	48,0

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

На характер изменения температурного режима по высоте и сечению камеры оказывает влияние эндотермичность суммарного процесса термолиза, а также величина потерь теплоты в окружающую среду. Это обстоятельство обусловливает непостоянство качества продуктов коксования по времени, в том числе кокса по высоте камеры. Так, верхний слой кокса характеризуется высокой пористостью, низкой механической прочностью и высоким содержанием летучих веществ (т. е. кокс недококсован). Установлено, что наиболее прочный кокс с низким содержанием летучих находится в середине по высоте камеры.

В модернизированных крупнотоннажных УЗК (типа 21-10/1500) для создания условий, гарантирующих получение электродного кокса стабильного качества, предусмотрен подвод дополнительной теплоты в коксовые камеры в виде паров тяжелого газойля коксования. Для этой цели часть тяжелого газойля, отбираемого из аккумулятора *4* (см. рис. 2.8), после нагрева в специальных змеевиках печи до температуры 520 °С подают в камеры вместе со вторичным сырьем. Подача перегретого тяжелого газойля в камеры продолжается и после прекращения подачи сырья в течение 6 ч.

Ниже приведен примерный технологический режим работы типичной установки:

Температура, °С:	
на входе сырья в камеры	490—510
на выходе паров из камеры	440—460
Давление в коксовой камере, МПа	0,18—0,4
Коэффициент рециркуляции	1,2—1,6

Большое влияние на выход и качество кокса оказывает коэффициент рециркуляции сырья. Обычно он составляет от 0,2 до 0,6. Более низкие значения соответствуют остаточному сырью (гудроны, остатки

висбрекинга) при получении «рядового» кокса. При получении высокосортного «игольчатого» кокса используют ароматизированное дистиллятное сырье, и разбавление его рециркулятом благоприятно влияет на качество кокса, так как рециркулят, побывавший в зоне коксования, содержит даже больше тяжелых ароматических углеводородов, чем исходное сырье.

Качество кокса заметно зависит от температуры нагрева сырья в печи. Чем выше температура на входе в камеры, тем меньше содержание летучих в коксе и тем выше его механическая прочность. Однако эта величина температуры ограничена из-за возможности закоксовывания труб, а также образования в камере некондиционного «гроздьевидного» кокса. Зависимость показателей качества кокса от температуры нагрева сырья в печи приведена ниже:

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

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

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

Использование продукции установки коксования представлено на рис. 2.9.

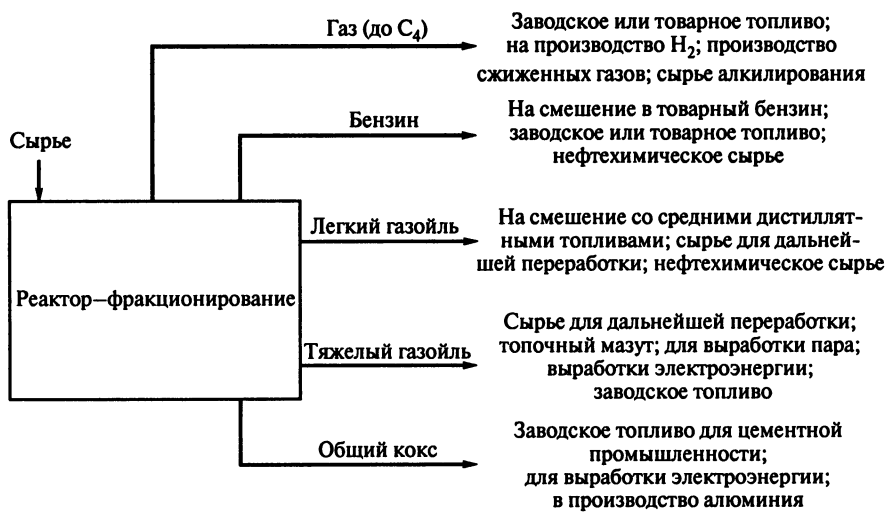


Рис. 2.9. Схема использования продуктов коксования

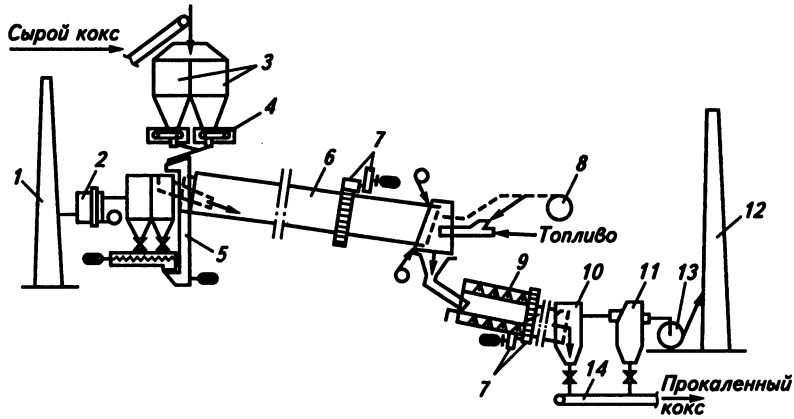


Рис. 2.10. Схема прокаливания кокса во вращающейся горизонтальной печи:

1 — главная дымовая труба; *2* — камера дожигания пыли; *3* — бункер сырого кокса; *4* — питатель-дозатор; *5* — ковшовый элеватор; *6* — прокалочная печь; *7* — система кольцевого воздушного охлаждения; *8* — воздуходувка; *9* — оросительный водяной холодильник; *10* — бункер прокаленного кокса; *11* — сборник коксовой пыли; *12* — вспомогательная труба для отсоса газов из системы; *13* — вентилятор отсоса газа; *14* — распределительный рукав

Получаемый на установках коксования кокс в случае его дальнейшего использования в электрометаллургической промышленности нуждается в прокалке, т.е. в процессе удаления из него легких углеводородных соединений.

В качестве исходного сырья для получения анодов и электродов обычно используют крупную фракцию (25—200 мм) пековых и нефтяных коксов. Поскольку в таком виде коксы нельзя прокаливать на существующих прокалочных агрегатах, их предварительно дробят в щековых или зубчатых дробилках до кусков размером 50—70 мм. При этом образуются и частицы размером менее 25 мм, количество которых составляет 30 % и более. Дробленый кокс прокаливают в специальных печах (рис. 2.10).

Выход летучих определяется количеством паров и газов, выделяющихся при нагревании и выдерживании кокса при определенных стандартных условиях (по ГОСТ 3929—65 прокаливание кокса ведут в течение 7 мин при 850 °С). Максимально допустимое содержание летучих 7 % (мас.) для кокса 1-го сорта и 9 % (мас.) для кокса 2-го сорта. Так как кокс замедленного коксования откладывается в камерах при относительно низких температурах, то указанное содержание летучих не всегда удается выдержать. Частичное снижение летучих (на 1—1,5 %) можно получить при подаче после заполнения камеры коксом горячих (500 °С и выше) паров газойля, смешанных с водяным паром-турбулизатором.

Однако для последующей подготовки кокса к использованию в производстве анодной массы или графитированных электродов его необхо-

димо прокалить при 1200—1300 °С. В результате прокаливания повышается относительное содержание углерода в коксе, увеличивается его истинная плотность и снижается электрическое сопротивление.

Основные требования, предъявляемые к печам: минимальные потери сырья от вторичных реакций в процессе прокаливания; равномерность прокаливания кусков кокса по всей массе; возможность прокаливания мелочи (до 6 мм); утилизация тепла отходящих газов и раскаленного кокса; высокая производительность. Существующие прокалочные печи лишь частично удовлетворяют указанным требованиям. Они предназначены в основном для прокаливания кокса с размерами частиц более 25 мм.

Условия процесса прокаливания нефтяных коксов зависят от свойств сырья. Малосернистые коксы обычно прокаливают при мягком режиме с целью удаления летучих (1000—1300 °С, 1,0—24 ч). Жесткий режим (1400—1500 °С, 1—2 ч) обеспечивает удаление также серы и применяется в процессе обессеривания коксов.

По принципу действия прокалочные печи делятся на три группы: вращающиеся, ретортные и электрические (электрокальцинаторы).

Прокаливание кокса при производстве анодов для алюминиевой промышленности осуществляют во вращающихся печах (наиболее производительных из всех существующих). Когда требуется получить однородный материал, кокс должен находиться в зоне прокаливания длительное время, что достигается в ретортных печах. Если не предъявляются жесткие требования к однородности кокса после прокаливания (например, при изготовлении анодной массы на электрометаллургических предприятиях), используют электрокальцинаторы.

Вращающиеся печи представляют собой наклонные (3—5°) цилиндрические барабаны (диаметром 0,8—3,6 м, длиной от 20 до 60 м), облицованные огнеупорным кирпичом. При вращении печи со скоростью 1—4 об/мин кокс, подаваемый непрерывно через питатель, скатывается в направлении, противоположном движению дымовых газов, и подвергается сушке и прокаливанию. В зоне прокаливания, составляющей 10—20 % от всей длины печи, поддерживается максимальная температура. Дымовые газы, образующиеся при сгорании топлива, части кокса и летучих веществ, проходят через всю печь и сбрасываются через дымовую трубу в атмосферу. Допускаемая скорость движения дымовых газов 6—8 м/с. Превышение этой скорости способствует выносу мелочи кокса. При увеличении скорости дымовых газов увеличивается производительность печи (до 350 т/сут). Однако она возрастает в значительно меньшей степени, чем величина уноса мелочи кокса.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА

Главной перспективной задачей можно считать создание рациональных технологических схем переработки и облагораживания дистиллятов коксования с целью получения компонентов качественных

моторных топлив. В большинстве случаев такие схемы включают процессы гидрирования бензиновых фракций с последующим их каталитическим реформированием или гидрогенизационного облагораживания широкой бензино-газойлевой фракции с последующим фракционированием продукта и реформированием дистиллята.

В последние годы за рубежом интенсивно развивается процесс Fluid Coking (флюид-кокинг). Этот процесс имеет ряд принципиальных технологических решений, позволяющих ему занимать важнейшее место среди процессов термолиза углеводородных остатков (рис. 2.11, *а*).

1. Теплота для прохождения реакции выделяется при частичном сгорании кокса в печи. Нагретые частицы кокса попадают из печи-нагревателя в реактор, при этом холодные его частицы направляются из реактора в печь-нагреватель.

2. Нагретое (550 °С) остаточное сырье распыляется над псевдоожиженным слоем кокса. При этом реакции коксования протекают в тонкой пленке на поверхности частиц кокса. Мелкие частицы обеспечивают большую площадь реакции. А слой кокса, нагретый до температуры 750—800 °С, ожижается парами получаемых продуктов и паром, подающимся в нижнюю часть реактора.

3. Парообразные продукты из реактора проходят через циклонные фильтры в верхней его части и подаются в скруббер. Циклонные фильтры удаляют частицы кокса и других твердых веществ из продукта. В скруббере тяжелые фракции конденсируются и возвращаются в реактор. Одновременно на фильтрах удаляется захваченная коксовая пыль. Очищенная продукция из верхней части скруббера направляется в колонну фракционирования.

Развитие процесса флюид-кокинг неразрывно связано с совершенствованием процесса флекси-кокинг (рис. 2.11, *б*) (Flexicoking — сочетание технологии Fluid Coking с газификацией кокса).

В технологии Fluid Coking кокс, не используемый для получения технологического тепла, извлекается в качестве конечного продукта.

В технологии Flexicoking излишки кокса направляются в газификатор. Кокс реагирует с паром и воздухом при температуре 930 °С. При этом образуется насыщенный CO низкокалорийный газ, который используется в качестве чистого топлива.

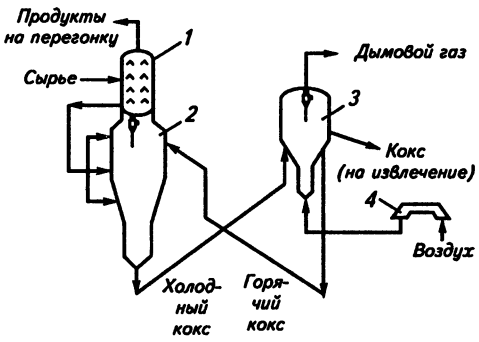
При выборе одной из этих технологий учитываются следующие экономические аспекты:

— баланс и ценность топливного газа в пределах НПЗ;

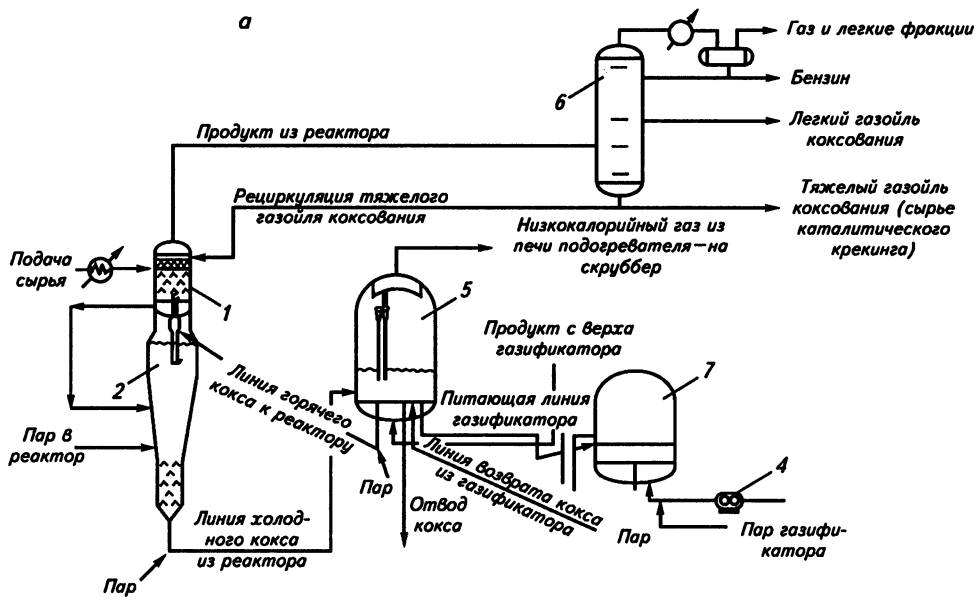
— потенциальные рынки сбыта получаемого кокса;

— дополнительные затраты на установку Flexicoking.

Технологии Fluid Coking и Flexicoking представляют собой непрерывные процессы в псевдоожиженном слое. Эти технологии имеют потенциал увеличения выхода продукции по сравнению с технологией замедленного коксования. Более короткое время пребывания на установ-



а



б

Рис. 2.11. Технологические схемы процессов Fluid Coking (*а*) и Flexicoking (*б*):

1 — скруббер; *2* — реактор; *3* — печь; *4* — воздуходувка; *5* — подогреватель; *6* — колонна перегонки продукции; *7* — газификатор

ке коксования может повысить выход жидкой фракции и снизить выход кокса, однако при этом снижается качество продукции.

Уже сегодня использование кокса, полученного по технологии Fluid Coking, осуществляется по следующим направлениям:

1) около 20% кокса сжигается для производства технологического тепла;

2) кокс, как правило, реализуется на рынках твердого топлива, около половины его продается в качестве топлива для цементной промышленности, а другая часть сжигается в бойлерах и на электростанциях.

Газы процесса Fluid Coking обычно направляются в бойлер для утилизации теплоты. Некоторые установки оборудованы электростатическими фильтрами для удаления мелких твердых частиц из газов, прошедших бойлер. На одной из установок отходящие газы из печи проходят через бойлер с псевдоожиженным слоем кокса — для утилизации

теплоты и для удаления мелких твердых частиц и SO_x. Новые установки коксования в псевдоожиженном слое позволяют использовать технологию очистки жирного газа EMRE (Wet gas scrubbing) для удаления как взвешенных частиц, так и серы из газов после бойлера.

Рассмотрим основные особенности технологии Flexicoking.

В отличие от технологии Fluid Coking кокс газифицируется с получением топливного газа с низким содержанием серы и позволяет получать чистое топливо из наименее ценной продукции НПЗ. Приблизительно 99 % продукции процесса получается в жидкой или газообразной формах. Причем металлы из исходного сырья концентрируются в мелких частицах получаемого кокса и извлекаются.

Потребности в технологическом тепле удовлетворяются за счет сжигания кокса, что устраняет необходимость во внешних источниках топлива.

Низкое рабочее давление позволяет использовать в качестве основных технологических аппаратов стандартные сосуды из углеродистой стали с огнеупорной футеровкой.

Проблемы вывода и утилизации кокса с установки Flexicoking сегодня успешно решены.

Коксовая пыль очищается для удаления металлов, содержащихся в исходном сырье (все металлы собираются в небольшом объеме отходов — около 1 % от общего объема кокса; содержание серы в коксе низкое благодаря удалению серы в ходе газификации).

Можно назвать три источника вывода кокса: сухие мелкие частицы — из циклонных фильтров третьей ступени; влажные мелкие частицы — из скрубберов Вентури; при очистке псевдоожиженного слоя (если используется);

Рынки сбыта отходов кокса следующие: рынок твердого топлива; металлургическая промышленность при извлечении металлов.

Утилизация газа, получаемого на установках Flexicoking, также не имеет серьезных проблем благодаря хорошим характеристикам горения; операторы предпочитают этот газ нефтезаводским топливным газам из-за «чистого» горения и постоянной теплоты сгорания.

Кроме того, газ пригоден для сжигания на различных серийно выпускаемых горелках (для неочищенного газа, предварительно смешанного газа, для горения с естественной или принудительной тягой). Низкокалорийный газ используется для самых различных целей: в технологических подогревателях (трубчатых печах, установках риформинга нафты, риформинга пара для получения водорода и т.д.); в инженерных сетях (парогенераторах, пароперегревателях, котлах-утилизаторах газовых турбин); для продажи близко расположенным потребителям.

Все эти положительные моменты позволяют провести сопоставительный анализ технологий Fluid Coking и Flexicoking и замедленного коксования (табл. 2.6).

Таблица 2.6. Сопоставление технологий Fluid Coking и Flexicoking с замедленным коксованием

Технологии Fluid Coking и Flexicoking	Замедленное коксование
1. Выход жидких продуктов несколько выше, чем при замедленном коксовании	1. Качество жидких продуктов выше, чем на установках коксования с псевдоожиженным слоем
2. Непрерывный процесс (низкая численность персонала; стабильная эксплуатация; отсутствие технологических циклов нагрева и охлаждения оборудования)	2. Циклический процесс (высокая численность персонала; короткая продолжительность циклов — 12—18 ч; эксплуатация перегонной колонны в нестабильном режиме; нагрузка на емкости за счет циклов нагрева и охлаждения)
3. Переработка практически любых поддающихся перекачке углеводородов	3. Сырье с высокой коксуемостью по Конрадсону может привести к образованию кокса в печи (более частое скалывание и очистка от кокса; «разбавление» сырья, ограничение производительности)
4. Кокс используется для передачи теплоты; малоценный кокс служит источником технологической теплоты; малоценный кокс — сырье для получения дешевого нефтезаводского топлива (Flexicoking)	4. Продуктом реакции является кокс; для получения технологической теплоты используется дорогостоящий топливный газ
5. Капитальные затраты — расчетные — 3100 долл/баррель сырья в сутки (Fluid Coking)	5. Капитальные затраты — расчетные — 3400 долл/баррель сырья в сутки (УЗК)
6. Меньший выход кокса, чем замедленное коксование (Fluid Coking); Flexicoking увеличивает выход кокса только на ~1 % (мас.) при повышении кап. затрат на 30 % (расчет: 4800 долл/баррель сырья в сутки)	6. Значительный выход кокса; в зависимости от качества сырья производятся различные сорта кокса (гранулированный, пористый)
7. Эксплуатационные затраты: низкое или нулевое потребление топливного газа; производство больших объемов пара	7. Эксплуатационные затраты: большое потребление топливного газа в печи; производство пара близко к нулю
8. Воздействие на окружающую среду: Fluid Coking — газы очищают до соответствия предельно допустимым концентрациям серы в выбросах; Flexicoking — коксовый газ обессеривают для получения низкосернистого нефтезаводского топлива	8. Воздействие на окружающую среду: возникают проблемы при открытом хранении кокса в отвалах; для обеспечения соответствия предельным концентрациям серы необходимо использовать низкосернистый топливный газ
9. Большая производительность может быть достигнута на одной технологической линии (объем перерабатываемых остатков 100 тыс. баррелей в сутки)	9. Для обеспечения большой производительности требуется строительство нескольких технологических линий

2.2.4. Пиролиз углеводородного сырья

Параметры процесса. Пиролиз углеводородного сырья — самая жесткая форма термического крекинга с целью получения углеводородного газа, обогащенного непредельными углеводородами. Процесс осуществляют при 700—900 °С. Регулировкой режима может быть достигнут максимальный выход либо этилена, либо пропилена, либо бутиленов и бутадиена. Наряду с газом образуется жидкий продукт — смола, содержащая как моно-, так и полиароматические углеводороды. С утяжелением сырья возрастает выход смолы.

Пиролиз — базовый процесс нефтехимии, на его основе получают около 75 % нефтехимических продуктов.

Сырье и продукты. Основное сырье процесса при получении низших олефинов — попутные газы нефтедобычи и технологические газы процессов нефтепереработки, газовые бензины, прямогонные бензины, рафинат риформинга и др. В последнее время в качестве сырья пиролиза используют все более тяжелые углеводородные смеси.

Основное направление использования жидких продуктов пиролиза — получение бензола и других ароматических углеводородов, нефтеполимерных смол, сырья для производства технического углерода.

Около трети общей выработки дистиллятных жидких продуктов пиролиза используется как компонент автобензина.

В табл. 2.7 приведены основные показатели пиролиза различного сырья.

Таблица 2.7. Показатели пиролиза газового и жидкого сырья

Показатели	Газовое сырье			Жидкое сырье		
	этан	пропан	*н*-бутан	бензин	легкий газойль	вакуумный газойль
Чистота сырья, %	95,2	98,2	97,0	—	—	—
Плотность ρ_4^{20}	—	—	—	0,713	0,832	0,870
Пределы выкипания, °С	—	—	—	32—171	232—327	300—538
Характеризующий фактор K*[1]	—	—	—	12,3	12,0	12,2
Содержание ароматических углеводородов в сырье, % (мас.)	—	—	—	7	24	28
Выход, % (мас.):						
этилена	48,0	36,7	31,6	31,3	26,0	23,0
пропилена	2,1	14,0	17,8	12,1	9,0	13,7
бутиленов	1,1	3,1	2,4	2,8	2,0	4,9
бутадиена	—	—	1,7	4,2	4,2	6,3
сухого газа	8,4	33,2	32,2	18,2*[2]	16,2*[2]	11,2*[2]
аромат. C_6—C_8	—	—	—	13,0	12,6	—
бензина C_5—204 °С	1,7*[3]	5,0*[3]	10,3*[3]	9,0	8,0	16,9*[3]

Продолжение

Показатели	Газовое сырье			Жидкое сырье		
	этан	пропан	*н*-бутан	бензин	легкий газойль	вакуумный газойль
тяжелой смолы (>204 °С)	—	—	—	6,0	19,0	21,0
непревращенного сырья	38,7	8,0	4,0	—	—	—
Степень превращения сырья за один пропуск, % (мас.)	60	92	96	—*4	—*4	—*4

*1 $K = 1{,}216\sqrt[3]{T_{кип}/P\rho_{15}^{15}}$.

*2 Плюс пропан.

*3 Ароматические C_6—C_8 + бензин C_5 — 204 °С.

*4 Без рециркуляции.

Поскольку к основным факторам процесса относятся температура и длительность реакции (причем каждой температуре соответствует оптимальное время контакта), то для сравнительной оценки режимов пиролиза жидкого сырья и его термической стабильности используют фактор жесткости:

$$f = t\tau^{0,06}, \qquad (2.7)$$

где t — температура, °С; τ — время контакта, с.

Так, пиролиз жидкого сырья с целью получения максимального выхода этилена необходимо проводить при более низких температурах, чем пиролиз более термостойкого газообразного сырья.

Иногда вместо фактора жесткости используют значение атомного отношения Н/С в жидких продуктах пиролиза. Чем жестче режим процесса, тем ниже это значение.

В соответствии с содержанием водорода в молекуле наибольший выход газа (при минимальном коксообразовании) может дать газообразное сырье — этан, пропан, *н*-бутан. Из жидкого сырья наибольший выход газа дает бензин парафинового основания с пониженным концом кипения.

Для каждого вида сырья существует оптимальное сочетание температуры и продолжительности пиролиза.

Значительное газообразование при пиролизе жидкого сырья и получение более легких, чем сырье, компонентов при пиролизе газообразного сырья вызывают большое увеличение (обычно в 1,5—2 раза) удельного объема паровой (газовой) фазы. Известно, что реакциям, протекающим с увеличением объема, способствует низкое давление в реакционной зоне или, что то же самое, низкое парциальное давление продуктов. Для уменьшения роли реакций уплотнения пиролиз ведут при максимально низком давлении. В случае применения трубчатых

реакционных аппаратов на входе в змеевик приходится поддерживать некоторое избыточное давление, чтобы преодолеть гидравлическое сопротивление в трубах печи и в последующей аппаратуре (обычно на выходе из печи давление равно 0,2—0,25 МПа).

Для компенсации отрицательного влияния этого давления и общего улучшения показателей процесса практикуется подача в печь вместе с сырьем перегретого водяного пара, снижающего парциальное давление паров продуктов пиролиза и препятствующего реакциям уплотнения.

В последние годы разработаны технологии пиролиза углеводородного сырья в присутствии водорода, способствующего повышению выхода этилена с одновременным снижением выходов ацетилена, тяжелой части смолы и кокса. Однако присутствие водорода уменьшает, к сожалению, и выход пропилена с одновременным увеличением объема продуктовой смеси.

Принципиальная схема. Основные трудности, связанные с промышленным оформлением пиролиза:

1) необходимость четкого регулирования продолжительности реакции, которая при высоких температурах составляет обычно доли секунды;

2) отложение кокса и сажи в реакционной зоне и в закалочном аппарате при быстром охлаждении газа пиролиза;

3) необходимость применения жароупорных материалов;

4) ограничение пропускной способности установки вследствие значительного удельного объема реакционной смеси, обусловленного высокой температурой, низким давлением и разбавлением сырья водяным паром (в результате на установках средней и высокой пропускной способности приходится использовать несколько, иногда 8—10, печей).

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

Для увеличения относительной поверхности труб (поверхность, приходящаяся на единицу реакционного объема) печи делают многопоточными, с 4—6 параллельными потоками. Объем реакционного змеевика должен обеспечить завершение реакции за короткий промежуток времени, что достигается при интенсивном и в то же время строго равномерном обогреве труб змеевика при использовании печей с панельными горелками и одно- или двухрядным экраном двустороннего облучения.

Принципиальная технологическая схема установки пиролиза ЭП-300 приведена на рис. 2.12. Сырьем установки служит фракция н.к. — 62 °С прямогонного бензина и фракция 62—140 °С бензина-рафината каталитического риформинга. Предусмотрен также пиролиз этана и пропана, получаемых в процессе и с заводских ГФУ.

Бензин после нагрева в теплообменниках подается в девять параллельно работающих трубчатых печей (на схеме показана одна), а этан-

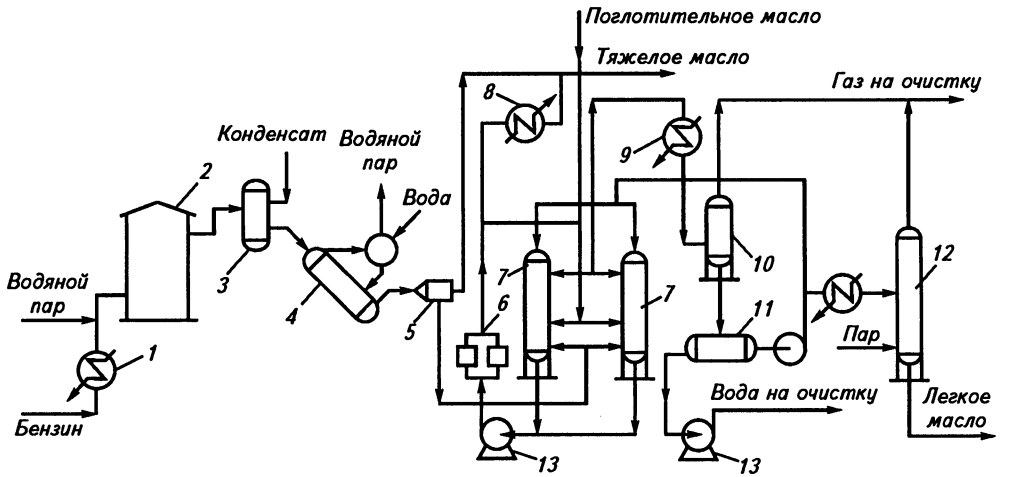


Рис. 2.12. Схема установки пиролиза бензина:

1 — теплообменник (паровой подогреватель); *2* — печь; *3* — аппарат закалочный; *4* — котел-утилизатор (закалочно-испарительный агрегат); *5* — емкость для масляной промывки; *6* — фильтр; *7* — колонна; *8* — холодильник; *9* — конденсатор-холодильник; *10* — сепаратор; *11* — сепаратор-отстойник; *12* — отпарная колонна; *13* — насос

пропановая фракция — в десятую печь. На выходе из камеры конвекции в сырье вводится водяной пар в количестве 50 % (мас.) на бензин и 30 % (мас.) на этан — пропан. Температура на выходе из змеевиков печей 810—840 °С, продолжительность реакции 0,3—0,6 с. Продукты пиролиза далее поступают в трубы закалочных аппаратов. Охлажденные до 400 °С пиропродукты затем направляются в низ промывочной колонны *7*, где при контакте с охлажденной фракцией 150—250 °С охлаждаются до 180 °С и отмываются от твердых частиц углерода. Тяжелый конденсат с низа колонны *7* подается на ректификацию в колонну *12*.

Газы и пары, поднимающиеся из нижней части колонны *7*, проходят полуглухую тарелку и подвергаются ректификации на верхних тарелках колонны. Конденсат с аккумулятора подается также в колонну *12*. Выходящий с верха колонны *7* пирогаз с парами легких фракций пироконденсата охлаждается в водяном холодильнике до 30 °С и поступает в газосепаратор *10*. Легкий конденсат подается на орошение верха колонны *7* и на ректификацию в колонну *12*. Выводимый с верха сепаратора *10* пирогаз подается на моноэтаноламиновую очистку и далее на ГФУ.

Из колонны *12* выводятся пиробензин (фракция н.к. — 150 °С), легкая смола (150—250 °С) и тяжелая смола (> 250 °С). Часть легкой смолы циркулирует в качестве квенчинга через колонну *7*.

Для пиролиза помимо печных агрегатов используют реакторы с псевдоожиженным слоем инертного твердого теплоносителя (обычно коксовые гранулы) и с движущимся слоем крупногранулированного

теплоносителя. Такое аппаратурное оформление предназначено для тяжелого остаточного сырья, которое, на сегодняшний день, невозможно подвергнуть пиролизу в трубчатых печах из-за высокого выхода кокса.

Развитие процесса пиролиза будет происходить в самых необычных, на первый взгляд, направлениях, к примеру, путем использования специфического сырья (нефти, различных смол) и теплоносителей (плазмы, расплавов металлов и др.). В любом случае развитие нефтехимических процессов, необходимых для создания современных и перспективных материалов, базируется на применении продукции пиролиза — непредельных и ароматических углеводородов.

2.2.5. Производство нефтяных пеков (пекование)

СВОЙСТВА ПЕКОВ И ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССОВ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Пекование — термолиз тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при низком давлении, умеренной температуре (360—420 °С), длительном времени реакции. Помимо целевого продукта — пека — образуются газы и керосино-газойлевые фракции.

Пек представляет собой битуминозный материал черного или бурого цвета с блестящим раковистым изломом. При нормальных условиях — обычно твердое вещество, а при нагревании выше температуры размягчения переходит в вязкотекучее состояние. Классификация пеков в зависимости от применения следующая.

1. Пеки — связующие, применяемые при изготовлении самообжигающихся или обожженных анодов, графитированных электродов, электроугольных изделий и конструкционных материалов на основе графита.
2. Пропитывающие пеки.
3. Брикетные пеки — связующие (для частичного брикетирования углей перед их коксованием, литейных коксобрикетов, коксобрикетов для цветной металлургии).
4. Волокнообразующие пеки.
5. Специальные пеки.
6. Сырье коксования.

Наиболее крупномасштабными потребителями пеков (как и нефтяных коксов) являются производства анодов и графитированных электродов.

Исходя из двух основных технологических функций — связующей и спекающей способности — к пекам предъявляются следующие общие требования: пек в зависимости от назначения должен обладать определенной температурой размягчения, плотностью, вязкостью, коксовым остатком, иметь наиболее определенный химический состав и удовлетворять требованиям потребителя по содержанию серы, зольных компо-

нентов и влаги, а также быть стабильным при хранении, нетоксичным и дешевым. При этом спекающая его способность в большей степени оценивается его коксуемостью, коксовым остатком и содержанием α- и β-фракций, а связующая способность — преимущественно температурой размягчения, плотностью, вязкостью и содержанием α-фракций.

Из всех продуктов в наибольшей степени вяжущими и спекающими свойствами отличаются нефтяные пеки (табл. 2.8).

Таблица 2.8. Требования к нефтяным пекам

Показатель	Связующие пеки			Брикетные пеки		
	анодные	электродные	пропитывающие	из смолы пиролиза	из вакуум-отогнанного ДКО	из крекингового гудрона и асфальта
Температура размягчения, °С:						
по К и С	85±5	75+80	60+90	—	—	—
по К и Ш	—	—	—	50+70	50+70	50+70
Плотность пикнометрическая, кг/м^3, не менее	1250	—	—	—	—	—
Выход летучих веществ, % (мас.)	—	57+60	58+64	—	70+74	—
Коксовый остаток, % (мас.)	85*	—	—	25+40	—	25+35
Вязкость при 140 °С, Па · с, не более	2,5±0,5	—	—	—	—	—
Групповой химсостав, % (мас.):						
γ-фракция (мальтены)	—	—	—	50+55	76+66	—
β-фракция (асфальтены)	—	—	—	20+25	22+30	—
α_2-фракция (карбены)	—	—	—	18+22	—	—
α_1-фракция (карбоиды)	<4	—	—	0+2	—	—
α-фракция (карбены + + карбоиды)	>25	>22+25	<17+22	—	2+4	—
Содержание, % (мас.), не более:						
золы	0,3(1S)**	—	—	0,5	0,5	0,5
влаги	4	—	—	0,5	0,5	0,5

* По методике ВАМИ.

** Содержание серы в брикетах связующих 2,5 % — для плавки чугуна в вагранках; не ограничивается — для плавки руд цветных металлов.

Для получения электродных связующих и пропитывающих пеков наиболее благоприятным сырьем считаются высокоароматичные смолы пиролиза и малосернистые дистиллятные крекинг-остатки (ДКО). Для получения брикетных связующих материалов, в том числе нефтяных спекающих добавок (НСД), можно использовать недефицитные

нефтяные остатки: асфальтиты деасфальтизации, крекинг-остатки висбрекинга гудрона и др. Однако все они обладают низкими значениями коксуемости (10—25 % (мас.) по Конрадсону) и температурой размягчения, низким содержанием асфальтенов и карбенов и поэтому не могут быть использованы и качестве пеков без дополнительной термической обработки. Процесс термоконденсации нефтяных остатков с получением пеков (пекование) по технологическим условиям проведения во многом подобен термическому крекингу и висбрекингу, но отличается пониженной температурой (360—420 °С) и давлением (0,1—0,5 МПа), а по продолжительности термолиза (0,5—10 ч) и аппаратурному оформлению — замедленному коксованию.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

В последние годы установки пекования совмещают с установками термокрекинга. Для этого последние дооборудуют реактором и трубчатой печью (рис. 2.13).

Ниже приведены данные по выходу продуктов пекования из гудрона, % (мас.):

Газы	8,5
Бензин	15,0
Суммарный газойль	40,0
Пек	36,5

Крекинг-остаток с низа испарителя высокого давления установки термического крекинга поступает в ректификационную колонну *1* для удаления дистиллятных продуктов. Кубовый остаток с низа колонны *1* после подогрева в печи *2* поступает в реактор *3*.

Нефтяной пек получают в реакторах автоклавного типа периодического действия. Он может быть получен также в каскаде реакторов. Исходным сырьем служат высокоароматизированные остаточные продукты нефтепереработки. Обязательной стадией процесса является вакуумирование полученного продукта в колонне *4* (см. рис. 2.13) при температуре реакции с целью испарения низкомолекулярных продуктов и разгазирования пека.

Процесс ведут при непрерывном перемешивании с помощью инертного или природного газов, а также механических мешалок. Применение кислорода или воздуха здесь, в отличие от производства каменноугольного пека, исключается, так как он интенсифицирует процесс образования карбоидов.

Исходное сырье подвергается очистке от механических примесей и компонентов, нерастворимых в хлороформе. Это обусловлено тем, что высокомолекулярные соединения нефти, такие как асфальтены, обладают значительно большей реакционной способностью, чем низкомо-

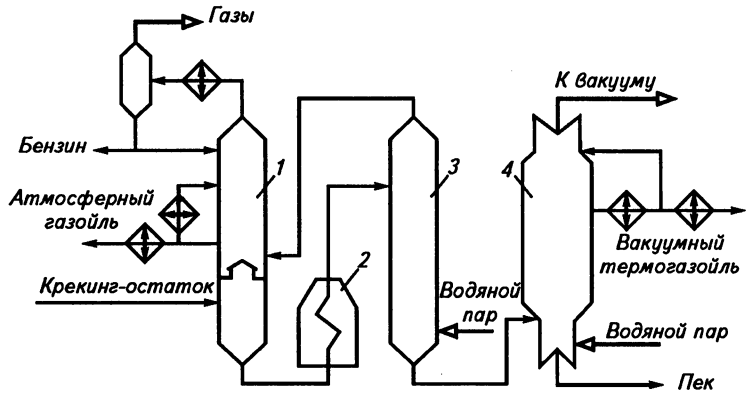


Рис. 2.13. Принципиальная схема узла пекования совмещенной установки термического крекинга гудрона и пекования крекинг-остатка

лекулярные компоненты. По этой причине в процессе изотермической реакции поликонденсации и полимеризации наиболее активно участвуют именно асфальтены. В результате в реакционной системе накапливаются высокомолекулярные соединения нефти при сохранении практически неизменными низкомолекулярных компонентов. В результате снижения растворимости высокомолекулярных соединений происходит выделение новой дисперсной фазы в виде сложных структурных единиц. Они служат зародышами карбоидообразования. Для очистки сырья от нежелательных компонентов применяют способы селективного осаждения, экстракции низкомолекулярными углеводородами, а также предварительное легкое гидрирование.

Наиболее подходящим сырьем для получения различных видов нефтяного пека считается смола, получаемая при пиролизе газа, бензина и газойлевых фракций нефти. В табл. 2.9 приведена физико-химическая характеристика пиролизной смолы и получаемых из нее нефтяных пеков с различной температурой размягчения. Пиролизная смола состоит в основном из полициклических ароматических углеводородов, не содержащих боковых метильных групп. Содержание ненасыщенных двойных C = C-связей очень велико (достигает 70 %). Можно предположить, что нафтеновые кольца имеют двойные связи, типа циклогексеновых и циклопентадиеновых. Если смолу разогнать на узкие фракции, то многие из них будут твердым веществом. Вместе они представляют жидкий продукт с температурой размягчения ниже –20 °С.

Такая особенность пиролизной смолы обусловливает ее превосходные свойства в качестве сырья для получения нефтяного пека. Наличие двойных связей предопределяет механизм процесса, который представляет собой реакции полимеризации, а не поликонденсации. Реакция идет с минимальным выделением газообразных продуктов,

Таблица 2.9. Химический состав и физико-химические свойства пиролизной смолы и нефтяного пека

Наименование показателей	Смола пиролиза		Пек		
	бензина	газа	1	2*	3*
Температура размягчения, °С	—	—	164	267	290
Молекулярная масса	243	230	539	2310	1900
Содержание, % (мас.):					
углеводороды:					
парафино-нафтеновые	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
легкие ароматические	0,0	4,4	0,0	0,0	0,0
средние ароматические	0,1	0,9	0,0	0,0	0,0
тяжелые ароматические	63,2	56,3	27,4	0,0	6,9
смолы	28,0	11,9	18,3	—	7,7
асфальтены	8,7	16,0	12,0	5,0	17,0
карбены	0,0	0,0	41,0	35,0	65,5
карбоиды	0,0	0,0	0,0	60,0	2,9
механические примеси	0,05	0,09	—	—	—
Плотность (при 20 °С), г/см^3	1,05	1,07	1,27	1,34	1,32
Структурно-групповой состав:					
число колец в молекуле	3,9	—	14,0	70,5	70
в том числе ароматических	1,0	—	3,9	30,4	—
Число атомов водорода общее	17,8	—	27,9	116,2	—
В том числе:					
в ароматических структурах	7,8	—	5,1	26,8	—
в метильных группах	9,0	—	0,0	0,0	—
Содержание молекул с этиленовыми связями, %	63,2	70,7	24,2	25,2	23,7
Отношение Н/С (атомарное)	0,94	0,92	0,64	0,61	0,62

* Получен с применением специальных добавок.

<0,5 моль/моль сырья. Реакции поликонденсации проявляют себя только на конечной стадии процесса, когда в реакционной системе накапливаются частицы дисперсной фазы — карбоиды. Поэтому процесс получения пека можно осуществлять при относительно низких температурах и предотвращать образование карбоидов введением дезактивирующих добавок. Из табл. 2.9 видно, что таким способом могут быть получены пеки с температурой размягчения 250—300 °С при низком содержании веществ, нерастворимых в α-метилнафталине, условно названных здесь карбоидами.

Из изложенного видно, что нефтяной пек — перспективное сырье для получения конструкционных материалов с широким диапазоном изменения состава и свойств.

2.2.6. Производство технического углерода (сажи)

КАЧЕСТВО СЫРЬЯ И ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Высокодисперсный углерод получают при высокотемпературном (1200—2000 °С) термолизе тяжелого высокоароматизированного дистиллятного сырья при низком давлении и малой продолжительности.

Основными, наиболее крупнотоннажными потребителями сажи являются шинная и резино-техническая промышленности (более 90 % от всего объема производства технического углерода). Технический углерод (ТУ) находит применение также в производствах пластмасс, в электротехнической, лакокрасочной, полиграфической и ряде других отраслей промышленности.

Структура потребления технического углерода различных типов ведущими компаниями по производству резины показывает, что более 60 % приходится на углерод активных марок, характеризующихся комплексом свойств, для обеспечения которых необходимо использовать специальное высококачественное сырье (табл. 2.10). Согласно современным требованиям такое сырье должно отличаться высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, ограниченным содержанием нафтено-парафиновых углеводородов, соединений серы, асфальтенов и механических примесей.

Таблица 2.10. Показатели качества сырья для производства ТУ

Показатели	Пиролизные смолы	Газойли каталитического крекинга	Каменноугольные смолы
Индекс корреляции (ИК)	127	132	161
Средняя температура кипения, °С	—	—	355
Содержание, % (мас.):			
асфальтенов	8—19	8	2
нерастворимых в толуоле	0,1	0,01	0,04
серы	0,2	2,1	0,6
Зольность, % (мас.)	0,02	0,05	0,04
Содержание, $млн^{-1}$			
Na	0,8	1,2	1,6
K	0,3	0,1	0,2

Один из важнейших показателей качества сырья — индекс корреляции (ИК), характеризующий его пригодность для получения технического углерода, должен быть в пределах 120—130 для обеспечения требуемого комплекса усиливающих свойств, структурных характеристик и экономически целесообразного выхода продукта.

Себестоимость такого сложного композиционного сырья непрерывно повышается и составляет в настоящее время до 50 % себестоимости продукта (ТУ).

По способу производства сырье, вырабатываемое в России, на 70—75 % нефтехимического происхождения. По степени ароматичности оно может быть классифицировано следующим образом:

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

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

3) низкоиндексное (ИК = 90—110) — более 60 % всего нефтяного сырья.

Взаимосвязь между однородностью сырья и усиливающими свойствами технического углерода становится более тесной при смешении продуктов, различных по происхождению и составу. Становится очевидной необходимость создания обоснованных рецептур композиционного сырья с учетом данных экономического и экологического анализа.

Принятая в нашей стране маркировка ТУ основана на способе его производства, виде используемого сырья и величине удельной поверхности. Первая буква марки ТУ указывает на способ производства: (П — печной, Т — термический, Д — диффузионный), следующая буква означает сырье (М — жидкое (масло), Г — газовое). Цифры указывают величину удельной поверхности. Например, ТУ марки ПМ-100 означает, что он получен печным способом из жидкого сырья, имеет удельную поверхность 100 $м^2/г$.

По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин ТУ делится на активный (S > 65 $м^2/г$), полуактивный (S = 30—50 $м^2/г$) и малоактивный (S < 25 $м^2/г$).

Наиболее массовые марки ТУ, применяемого при изготовлении шин и резинотехнических изделий, — печной ТУ, получаемый из термогазойля и других видов сырья, и марок ПМ-30, ПМ-50, ПМ-75, ПМ-100 и др.

Кроме дисперсности и структурности о качестве ТУ судят по таким показателям, как адсорбционная способность, содержание летучих, серы, зольность и др. Для некоторых марок оценивают показатели теплоэлектрофизических свойств, содержание частиц кокса (грита) и др.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ТУ

Важнейший этап производства технического углерода — подготовка сырья, включающая стадии смешения компонентов, обезвоживания и фильтрации сырья.

Смешение сырьевых компонентов рекомендуется проводить в потоке с использованием гомогенизаторов.

От основного количества воды и твердых механических частиц относительно крупного размера освобождаются отстаиванием сырья в резервуарах. Первоначально влага осаждается в резервуарах-хранилищах, особенно для сырья с относительной плотностью менее 1,0. Для окончательного отстоя при повышенных температурах (до 90—95 °С) на некоторых заводах используют специальные отстойники.

Для продуктов с относительной плотностью более 1,0 условия для отстаивания воды значительно хуже. Скапливание воды в верхних слоях затрудняет ее удаление. В промышленных условиях, когда время отстаивания ограничено, а вязкость сырья относительно высока, вода не отделяется и иногда находится в виде отдельных прослоек. В таких случаях возможны кавитационные явления в топливных насосах и срыв факела в реакторе.

Эффективным средством для разделения таких эмульсий является использование деэмульгаторов, понижающих поверхностное натяжение на границе сырье — вода. Деэмульгаторы целесообразно вводить непосредственно на заводах—изготовителях сырья. Сырье с добавкой деэмульгатора менее склонно к образованию эмульсии, и кроме того, как показывает опыт работы с мазутами, в таких продуктах эмульсия разделяется значительно быстрее, чем при введении деэмульгатора в готовую продукцию.

В настоящее время на большинстве заводов ТУ сырье обезвоживается в специальных аппаратах — влагоиспарителях.

Механические примеси — главный источник засорения сажи неорганическими включениями и частицами кокса. Помимо загрязнения сажи, эти частицы способствуют эрозии форсунок, нарушая нормальный ход процесса. Механические примеси в высокотемпературном потоке продуктов горения в реакторе покрываются слоем кокса в результате разложения сырья на раскаленной поверхности.

Сырье очищают от механических примесей на заводах в цилиндрических фильтрах и в гидроциклонах.

Тонкую очистку сырья проводят на самоочищающихся фильтрах периодического действия с сеткой 0,15 мм, которые по мере увеличения слоя осадка отключаются, а фильтрование проводится через резервный, параллельно установленный фильтр.

Степень распыливания сырья зависит, помимо параметров форсунки, от его вязкости. Для понижения вязкости сырье нагревают до температуры, при которой достигается эффективное распыливание. При выборе подогревателя сырья руководствуются его тепловой, гидравлической и эксплуатационной характеристиками, а также сравнивают капитальные и эксплуатационные затраты.

Для производства малоактивных марок ТУ сырье нагревают незначительно в теплообменных аппаратах с паровым подогревом. При получении высокодисперсных саж сырье нагревают до 300 °С и более. Сырье с температурой 110—120 °С после влагоиспарителя поступает в печь,

где нагревается до 220—320 °С и затем направляется в реакторное отделение.

Форсунки должны обеспечивать определенную тонкость распыливания и иметь следующие эксплуатационные характеристики: допускать регулирование расхода сырья в широком диапазоне без ухудшения качества распыливания, быть достаточно экономичными, простыми по конструкции и надежными в эксплуатации.

Для равномерной работы форсунки большое значение имеет точность центровки ее с осью реактора. При «косой» подаче сырья происходит коксование реакционного канала и образование «бородки» вокруг форсунки, т.е. нарушается режим работы реактора в целом. На ряде производств осуществляют радикальную подачу сырья, препендикулярно или под углом к потоку горячих газов.

Качество распыливания сырья обычно оценивают по диаметру капель, углу конуса распыливания и равномерности распределения капель в факеле распыленного сырья.

Основной аппарат процесса — циклонный реактор, в котором осуществляются следующие три процесса:

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

2) разложение сырья с образованием ТУ;

3) охлаждение сажегазовой смеси с предотвращением побочных процессов.

На рис. 2.14 приведена принципиальная схема производства печной сажи. Осушенное и подогретое в теплообменниках до 100—120 °С сырье

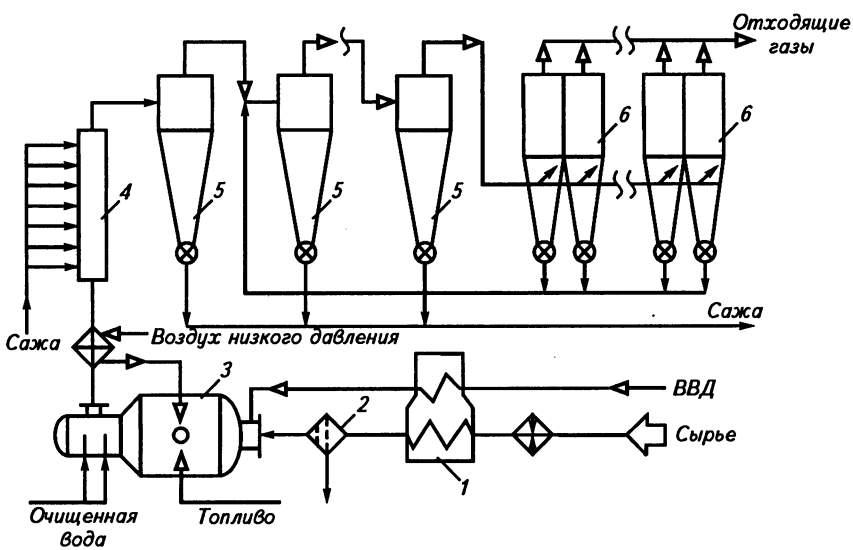


Рис. 2.14. Принципиальная технологическая схема производства активной печной сажи:

1 — змеевик беспламенного подогревателя; *2* — фильтр тонкой очистки сырья; *3* — циклонный реактор; *4* — холодильник-ороситель; *5* — циклоны; *6* — рукавные фильтры для улавливания сажи

проходит через змеевик беспламенного подогревателя *1*, где нагревается до 270—320 °С, и затем через фильтры тонкой очистки сырья *2* для удаления кокса, образующегося при нагревании сырья в печи. Подогретое и очищенное сырье направляется к сырьевым форсункам циклонного реактора *3*. На технологическом потоке установлено восемь реакторов мощностью (по сырью) 500 кг/ч, из которых 5—7 работают, остальные находятся в ремонте или резерве. Иногда устанавливают три реактора повышенной производительности (до 1500 кг/ч сырья): два в работе, один в резерве. В реактор подается сырье под давлением 0,8 МПа, сжатый воздух высокого давления (ВВД) для распыления сырья под давлением 0,5—0,7 МПа, который подогревается в подогревателе *1*. Для поддержания в реакторе рабочей температуры в него подаются топливо и воздух низкого давления, нагретый до 300—400 °С в воздухоподогревателе. Созданы подогреватели, позволяющие нагревать воздух до 900 °С. Процесс в реакторе протекает при температуре 1250—1550 °С в зависимости от марки ТУ и длится сотые доли секунды. Для прекращения реакции в определенную точку реактора впрыскивается химически очищенная вода. Охлажденная до 650—700 °С газоуглеродная смесь поступает из реактора в воздухоподогреватель, затем в холодильник-ороситель *4*. Охлажденная водой до 280 °С смесь направляется в систему улавливания ТУ, состоящую из циклонов *5* и восьмисекционного рукавного фильтра *6*. ТУ, уловленный в циклонах, направляется на гранулирование. Газы из фильтров подаются на установку дожига. Выход ТУ в зависимости от качества используемого сырья и марки ТУ изменяется в пределах 42—65 % (мас.) на сырье.

2.2.7. Производство битумов

Крупнотоннажное производство нефтяных битумов позволяет обеспечить все возрастающие потребности в битумах — жидких, полутвердых или твердых нефтепродуктах, предназначенных в основном для связывания (склеивания) частиц минеральных, углеродных и других веществ с целью создания композиционных материалов с заданными свойствами и получения широкого ассортимента современных битумных материалов (полимербитумных, вяжущих битумных эмульсий и др).

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ

Проблема сырьевого обеспечения битумного производства в России является важнейшей во всем комплексе технологических вопросов, так как качество поступающего на переработку сырья варьируется по своему составу в значительном интервале.

С точки зрения технологии производства существуют окисленные (более 90 % всех битумов), остаточные и компаундированные битумы.

В качестве сырья для производства битумов используют дистиллятные нефтяные остатки, крекинг-остатки, асфальтиты процесса деасфальтизации, экстракты очистки масляных фракций и др.

Очевидно, что производство остаточных битумов требует использования тяжелых, высокосмолистых нефтей (типа арланской, ярегской и т.п.), так как получаемый продукт — остаток вакуумной перегонки мазутов таких нефтей — должен стабильно удовлетворять требованиям стандарта на дорожные и строительные марки битумов.

Представляется целесообразной, принимая во внимание непостоянство фракционного и группового химического состава сырья битумного производства, организация блока подготовки сырья, который позволяет стабилизировать его качество. А также блока компаудирования готовой продукции, позволяющего производить дорожные, строительные, кровельные и другие марки битумов требуемого качества.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА

Современным окислительным реактором для производства нефтяных окислительных битумов является пустотелая колонна (высотой 15—25 м и диаметром 3—4 м).

Режим окисления 250—270 °С, расход воздуха 4 $м^3/м^2$ в мин, производительность по дорожным битумам 15—55 $м^3/ч$ и 5—18 $м^3/ч$ — по строительным. Схема установки представлена на рис. 2.15.

Сырье закачивают в колонну под уровень жидкости. В низ колонны через маточник диспергируется воздух. Битум откачивают из колонны, а отработанные газы выводят с верха колонны. Холодное сырье подогревается за счет теплоты реакции окисления. Дополнительный съем теплоты (например, при получении глубокоокисленных битумов) осуществляют либо впрыскивая воду в газовое пространство или через маточник вместе с воздухом, либо благодаря низкой температуре ввода сырья (~200 °С).

Увеличение высоты слоя окисляемого сырья идентично организации перемешивания жидкой и газообразной фаз и направлено на повышение степени использования кислорода воздуха, т. е. показателя, определяющего пожаробезопасность установки.

Использование колонн снижает трудоемкость процесса (на 15—25 % по сравнению с трубчатыми реакторами) за счет сокращения количества выбросов и меньшей закоксованности реакционного аппарата.

Создание мощного, комплексного производства — один из самых радикальных и эффективных способов решения подавляющего большинства производственных проблем и стабильного снабжения потребителей современными и перспективными битумными материалами.

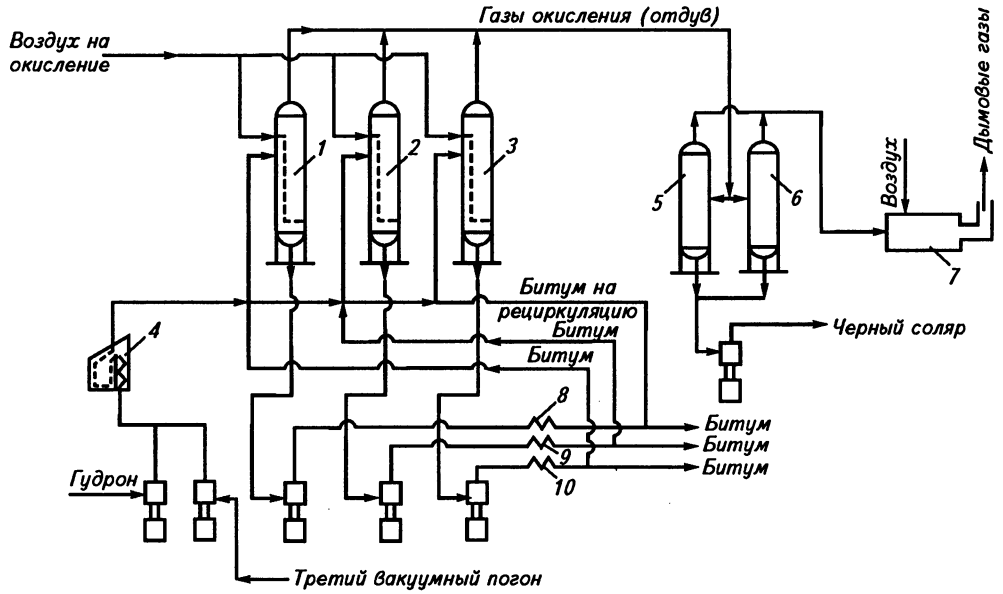


Рис. 2.15. Принципиальная схема битумной установки:

1—3 — окислительные колонны; *4* — печь подогрева сырья; *5*, *6* — сепараторы; *7* — печь дожига газов окисления; *8—10* — аппараты воздушного охлаждения

Такое производство позволит обеспечить:

— всесезонность функционирования производства;

— рациональность использования энергоресурсов;

— высокое качество выпускаемой продукции и его стабильность;

— оперативность производства любого битумного материала по требованию потребителя;

— оперативность постановки на производство перспективной продукции.

Основной технологический блок производства — блок по выпуску дорожных битумов.

Требования к блоку:

— использование технологических решений, обеспечивающих минимальную зависимость качества продукции от качества перерабатываемого сырья;

— высокая степень автоматизации технологических процессов с использованием полевых КИПов;

— организация пожаробезопасности окислительного процесса за счет высокого коэффициента использования кислорода воздуха в реакторе;

— возможность выработки продукции стабильного качества как по российским, так и по европейским стандартам.

Важнейшая технологическая задача при создании блока производства дорожных битумов — стабильное получение низкопарафинистого сырья из нефтей с различной степенью парафинистости.

На заводах топливного профиля, т. е. в случае отсутствия концентратов полиароматических углеводородов (экстрактов, асфальтитов, смол пиролиза и т.п.), имеется возможность стабильно производить низкопарафинистый гудрон. При глубокой вакуумной перегонке мазута за счет использования эффективных контактных устройств, системы тепло- и массообмена и создания остаточного вакуума на верху колонны на уровне 40—50 мм рт. ст. в определенном температурном интервале происходит преимущественный отгон парафиновых углеводородов, отрицательно влияющих на пластичность битумов. Жидкая фаза при этом обогащается ароматическими соединениями.

Важной технологической задачей при создании блока производства дорожных битумов является разработка принципов подготовки сырья для проведения процесса окисления в стандартных условиях, т. е. стабилизация фракционного состава сырья, который может быть охарактеризован, например, показателем вязкости.

Следующий технологический узел схемы производства битумов — окислительный. Практически он отработан на большинстве НПЗ России. Основная существующая здесь проблема — повышение коэффициента использования кислорода воздуха с целью обеспечения пожаробезопасности процесса. Достигается это двумя способами: повышением межфазной поверхности окисления (диспергирование пузырьков воздуха введением ПАВ, применение специальных контактных устройств в колонне, оптимизация конструкции и размеров отверстий маточника, использование газожидкостных кавитационно-вихревых аппаратов и др.) или увеличением времени контакта фаз (использование двухколонной схемы окисления, организация вращательно-поступательного движения газожидкостного потока в колонне и др.). Использование одного или нескольких из этих способов позволяет добиться стабильного остаточного содержания кислорода в отходящих газах окисления 2—3 % (об.), что вполне удовлетворяет требованиям пожаробезопасности.

Следующий принципиальный узел технологии — компаундирование — позволяет оптимизировать соотношение «фаза/среда» и тем самым обеспечить необходимые физико-химические свойства битумов, прежде всего их пластичность и устойчивость к старению.

Один из компонентов, поступающих на блок компаундирования, — самый твердый битум марки БНД 40/60, другой — утяжеленный гудрон (УГ), введение которого в различных концентрациях (15—30 % (мас.)) позволяет получать битумы всех марок. Такое технологическое решение, помимо возможности выпуска всего ассортимента битумов, позволяет существенно снизить загрязнение окружающей среды, выводя часть углеводородного сырья из процесса окисления.

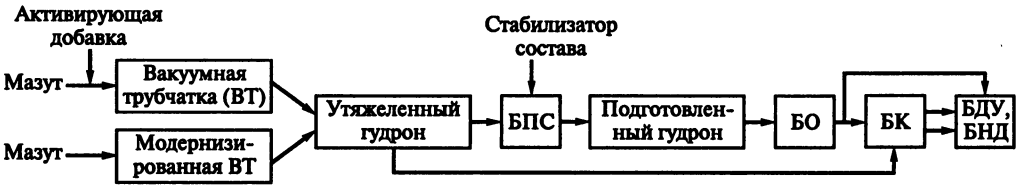


Рис. 2.16. Блок-схема новой технологии производства дорожных битумов БДУ и БНД:

БПС — блок подготовки сырья; БО — блок окисления; БК — блок компаундирования

В полном виде блок-схема технологии производства дорожных битумов приведена на рис. 2.16.

Традиционно важен блок по производству строительных битумов. Считается, что используемые в настоящее время на российских НПЗ технологии полностью обеспечивают качество строительных битумов, требуемое потребителем. Одновременно этот производственный блок выпускает кровельные битумы. Необходимо отметить и значительно возросшие в последнее время требования к качеству кровельных битумов марок БНК по ГОСТ 9548—90. Это связано с их использованием в производстве как рулонных кровельных материалов улучшенного качества (типа Изофлекс), так и высокоэффективных антикоррозионных защитных составов (типа Valvoline). Объемы производства таких битумов невелики, но требования по ряду показателей качества чрезвычайно высокие. И удовлетворить их можно, достаточно эффективно используя метод компаундирования.

Одним из важнейших элементов блока производства строительных и кровельных битумов является линия затаривания и расфасовки продукции. В настоящее время российские машиностроители выпускают необходимые для этого линии и оборудование. Уместно отметить и целесообразность создания мощного резервуарного парка для раздельного и обогреваемого хранения каждой марки и вида битумного материала.

Несколько слов о новых и перспективных битумных материалах, производство которых сегодня освоено лишь их потребителями. Прежде всего это ПБВ (полимер-битумные вяжущие), выпускаемые по ГОСТ Р 52056—2003. Используя битумы марок БНД и полимеры типа ДСТ (дивинилстирольный термоэластопласт, отечественный) или Кратоны («Шелл»), дорожно-строительные организации практически насытили российский рынок упомянутым вяжущим. Сезонность спроса, высокая себестоимость, небольшие объемы потребления и другие показатели сдерживают производство таких битумных материалов на нефтеперерабатывающих предприятиях. Комплексное же, специализированное производство может успешно обеспечить их выпуск.

Технологическое оборудование блока по производству ПБВ позволяет получать серогудроновые композиции (после соответствующей дозированной энергетической обработки), последующее окисление кото-

рых решает одну из важнейших проблем современной нефтепереработки — утилизацию элементной серы.

Весьма перспективные битумные материалы — битумные эмульсии по ГОСТ 18659—81. В большинстве индустриально развитых стран мира битумные эмульсии стали одним из основных дорожно-строительных материалов. Во Франции, например, более 20 % выпускаемых дорожных марок битумов эмульгируются.

В общем случае в состав битумной эмульсии входят:

— дисперсная фаза, 60—70 % (мас.) — битум, модификатор, адгезионная присадка, растворитель и разжижитель;

— дисперсионная среда, 30—40 % (мас.) — вода, эмульгатор, кислота, стабилизатор.

Битумные эмульсии могут быть использованы как минимум в 12 видах ремонтно-строительных работ, т.е. охватывают практически весь их спектр.

К основным преимуществам битумных эмульсий по сравнению с традиционными вяжущими (битумы, разжиженные битумы и др.) относятся:

— меньшая вязкость, сопоставимая с вязкостью дисперсионной среды (воды), и как следствие — отсутствие необходимости нагрева до высоких рабочих температур (не более 60 °С против 140—160 °С для дорожных битумов);

— сокращение расхода вяжущего на 30—40 % за счет более равномерного распределения;

— экономия до 40 % топлива при производстве эмульсионно-минеральных смесей по сравнению с горячими смесями из-за отказа от нагрева инертных материалов;

— сокращение вредных выбросов;

— высокая адгезия образующейся при распаде эмульсии пленки к обрабатываемой поверхности.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИТУМОВ

Совершенствование процесса производства окисленных битумов развивается по нескольким направлениям.

1. Активирование сырья с целью сокращения времени окисления за счет увеличения межфазной поверхности позволяет сократить время окисления и расход воздуха при получении битума с заданными свойствами. Активирование сырья — оптимизация его дисперсности.

2. Увеличение производительности окислительных аппаратов повышением температуры или увеличением нагрузки по воздуху. Однако внедрение такого рода рекомендаций ограничено понижением степени использования кислорода воздуха и повышением уноса битума из зоны сепарации.

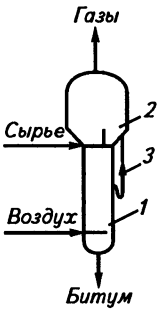


Рис. 2.17. Окислительная колонна с квенчинг-секцией:

1 — секция окисления; *2* — секция квенчинга и сепарации; *3* — переток с регулирующим клапаном и гидравлическим затвором

В последние годы с целью повышения температуры в зоне реакции (обеспечивающего высокую степень использования кислорода воздуха) и понижения температуры в зоне сепарации, тормозящего коксообразование на стенках, предложено конструкционное разделение этих зон. Так, на рис. 2.17 показано решение с использованием квенчинг-секции. Смешанные в зоне сепарации и квенчинга холодное (~150 °С) сырье и продуктовая (~300 °С) смесь по перетоку, через клапан и гидравлический затвор, под действием силы тяжести поступают в зону реакции, в низ зоны подают воздух. Регулирование температуры в секциях обеспечивается изменением количества потока, перетекающего из одной секции в другую.

На ряде производств предложено так называемое последовательное окисление, технологически объединяющее различные окислительные аппараты. Например, колонна → трубчатый реактор → куб. Использование вначале колонны позволяет избегать предварительного нагрева

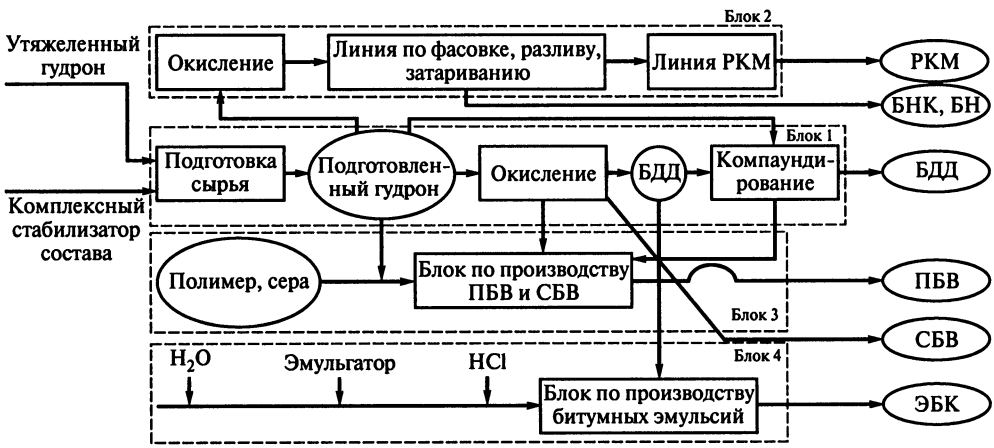


Рис. 2.18. Принципиальная схема комплексного производства битумных материалов:

РКМ — рулонный кровельный материал; БНК — битум нефтяной кровельный; БН — битум нефтяной; БДД — битум дорожный повышенной долговечности; ПБВ — полимербитумные вяжущие; СБВ — серобитумные вяжущие; ЭБК — эмульсия битумная катионная

сырья и получать дорожный битум. Трубчатый реактор использует в качестве сырья уже окисленный продукт, не требует затрат энергии на обдув реактора и позволяет получать высокопластичный строительный битум. Кубы затем могут быть использованы как для получения более глубокоокисленных продуктов, так и в качестве обогреваемого хранилища продукции.

Дальнейшее совершенствование битумного производства связано с необходимостью выпуска продукции с очень широким диапазоном свойств с целью получения различных битумсодержащих материалов (эмульсий, полимербитумных вяжущих, кровельных композиций и др.) (рис. 2.18). Важной особенностью считается и модернизация технологий налива и затаривания битумов.

Глава 3
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Термокаталитические процессы — термическая переработка углеводородного сырья в присутствии катализаторов, которые позволяют, как показал русский ученый Н. Д. Зелинский, использовать более мягкие режимы (небольшое время контакта, более низкая температура и т.д.). К числу наиболее распространенных термокаталитических процессов нефтепереработки можно отнести каталитические крекинг и риформинг.

3.1. Каталитический крекинг

3.1.1. Основы процесса

Целевое назначение процесса — получение высокооктановых компонентов автобензинов и жирного газа (особенно пропилена) из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной и вакуумной перегонок. Бензин каталитического крекинга имеет хорошие антидетонационные характеристики. Октановое число бензина с к.к. = 195 °С (по моторному методу) равно 80—85.

Бутан-бутиленовая фракция каталитического крекинга служит сырьем процесса алкилирования для получения алкилата — высококачественного компонента бензинов. Пропан-пропиленовую и этан-этиленовую фракции газа используют как сырье для процессов органического синтеза. Получаемые при крекинге газойли применяют как компоненты дизельного топлива после облагораживания, как сырье для установок термокрекинга и получения техуглерода.

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА

В своем развитии процесс прошел несколько стадий. Первый промышленный процесс каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах был разработан американским химиком и промышленником Э. Гудри. В 1936 г. с его участием был построен первый крекинг-завод в США, процесс был периодического действия, так как реактор и регенератор были сконструированы в одном аппарате (табл. 3.1, *а*).

Таблица 3.1. Основные этапы эволюции катализаторов и процессов каталитического крекинга

Наименование этапа	Год	Характеристика катализатора
Е. Гудри предложен промышленный процесс каталитического крекинга	1935	Природная глина, активированная кислотой
Процесс с неподвижным слоем катализатора — первая установка (США)	1936	То же
Процесс с движущимся слоем катализатора — первая установка TCC (США)	1941	»
Первая установка с «кипящим» слоем катализатора FCC (США)	1942	Синтетический с низким содержанием алюминия
Первая установка крекинга FCC UOP. Первая установка крекинга FCC Kellog	1947	То же
Установки крекинга FCC	1948	Сферический FCC по технологии фирмы Grace Davison
Первая установка TCC с пневмотранспортом (США)	1950	То же
Установка с «кипящим» слоем микросферического катализатора	1952	Синтетический с высоким содержанием алюминия
Установка с движущимся слоем катализатора	1961	С добавкой цеолитов X и Y
Установка с «кипящим» слоем микросферического катализатора	1964	Цеолитсодержащий, полученный распылительной сушкой
Установка с «кипящим» слоем катализатора	1967	С ультрастабильными цеолитами Y
Технология крекинга с лифт-реактором	1970—1980	То же
Установки крекинга с лифт-реактором	1974	Промоторы дожига CO
Установки крекинга с лифт-реактором	1975	Добавки для пассивации металлов
Установки с движущимся слоем катализатора и лифт-реакторами	1980	С цеолитами REHY и USY с низкой селективностью по коксу
Технология крекинга с двухступенчатой регенерацией	1982	То же
Установки крекинга с лифт-реактором и установки крекинга с двухступенчатой регенерацией	1983	Октаноповышающие добавки ZSM-5
Установки крекинга с лифт-реактором и установки крекинга с двухступенчатой регенерацией	1985	Добавки для удаления SO_x
Новые технологии крекинга с коротким временем реакции и высокой кратностью циркуляции катализатора	1990—1997	Ультрастабильные цеолиты Y

Следующим этапом в развитии промышленного процесса каталитического крекинга было создание непрерывного процесса с реакторно-регенераторным блоком, причем практически одновременно (1942 г.) были созданы установки каталитического крекинга с шариковым алюмосиликатным катализатором (рис. 3.1, *б*) и с микросферическим алюмосиликатным катализатором, который контактировал с сырьем в псевдоожиженном слое (рис. 3.2, *а* и рис. 3.3). В качестве сырья использовался сначала легкий, а потом вакуумный газойль. Эти установки ак-

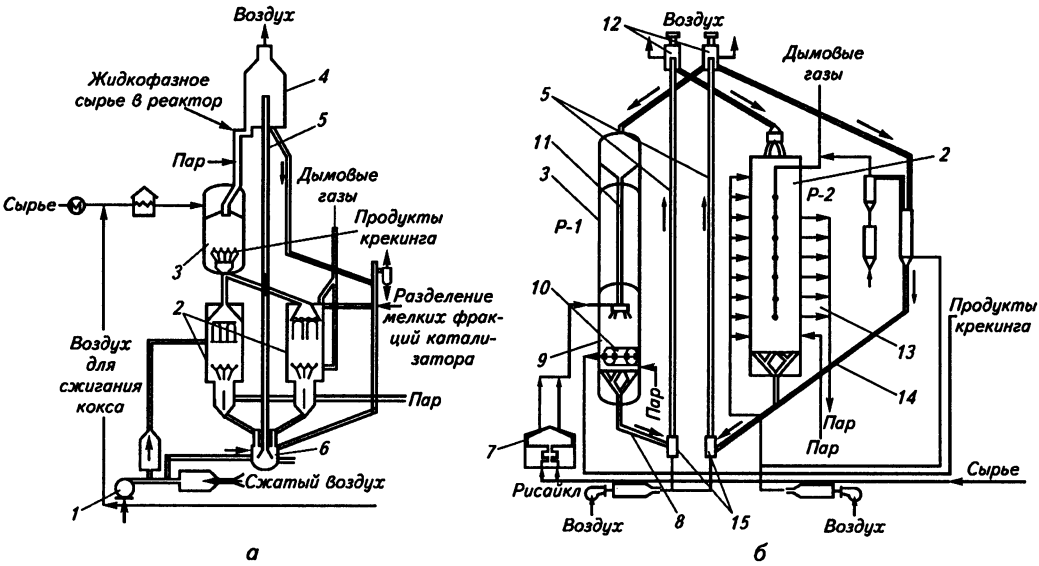


Рис. 3.1. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора (1950—1960 гг.):

а — установка ТСС (США); *б* — установка 43-102 (Россия); *1* — воздушный компрессор; *2* — регенератор; *3* — реактор; *4* — уравнительный сепаратор; *5* — пневмотранспорт; *6* — емкость пневмотранспорта; *7* — нагревательная печь; *8* — стояк напорный; *9* — зона крекинга; *10* — секция отпаривания; *11* — распределительное устройство; *12* — бункер; *13* — змеевик; *14* — трубопровод; *15* — дозатор

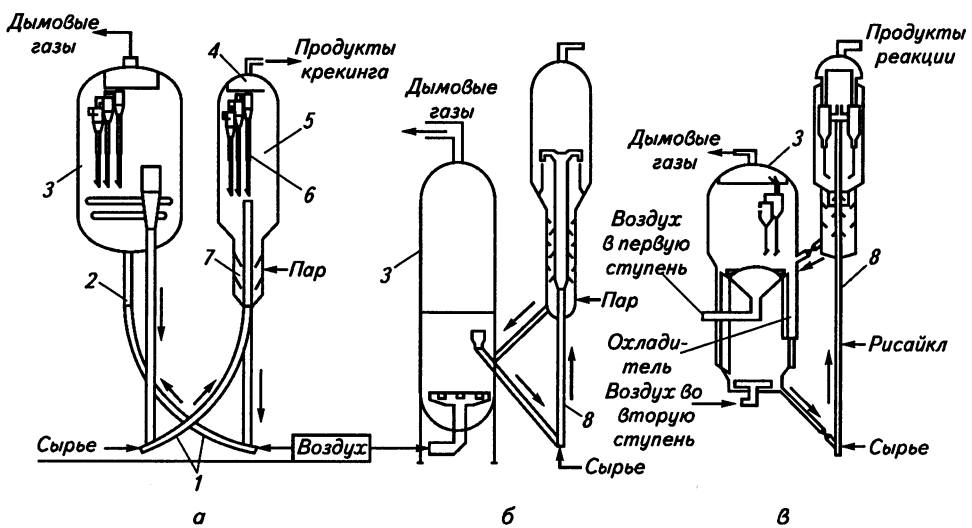


Рис. 3.2. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с микросферическим катализатором:

а — с «кипящим» (псевдоожиженным) слоем катализатора (1940—1970 гг.); *б* — с лифт-реактором (с 1970 г.); *в* — с лифт-реактором и двухступенчатым регенератором (с 1980 г.); *1* — пневмотранспорт; *2* — цилиндрическая камера; *3* — регенератор; *4* — сепарационная камера; *5* — реактор с концевым кипящим слоем; *6* — циклон; *7* — десорбер; *8* — лифт-реактор

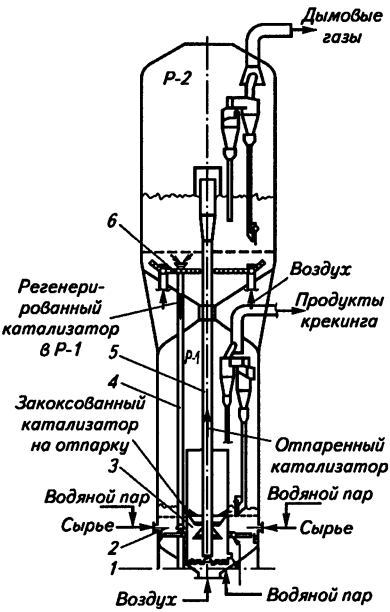


Рис. 3.3. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга типа «Ortoflow» (Р-1 — реактор; Р-2 — регенератор):

1 — пароораспределители; *2* — сырьевые форсунки; *3* — десорбер; *4* — напорный стояк; *5* — транспортная линия; *6* — воздухораспределитель

тивно работали до середины 60-х гг., пока не были открыты цеолиты, совершившие революцию в области каталитического крекинга. Цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы резко увеличили выход высокооктанового бензина в процессе крекинга, но потребовали серьезных конструктивных изменений в реакторно-регенераторном блоке. Реактор с псевдоожиженным слоем был заменен лифт-реактором, где и протекали основные реакции крекинга вакуумного газойля (рис. 3.2, *б*). Для снижения выхода CO в газах регенерации в катализатор вводили промотор дожига CO.

В 80-е гг. в сырье начали добавлять мазут, а в некоторых случаях проводили крекинг только мазута светлых нефтей. Для этого конструктивно был изменен ввод сырья при его контакте с катализатором, усовершенствованы циклоны реактора, в регенераторе появилась секция охлаждения катализатора (рис. 3.2, *в*). В сырье или в катализатор добавляли пассиватор тяжелых металлов для снижения их отравляющего действия. Для уменьшения выхода оксидов серы в газах регенерации в катализатор вводили добавки, связывающие серу при выжиге кокса и переводящие ее в реакторе в сероводород.

Развитие технологии процесса каталитического крекинга вакуумных дистиллятов и совершенствование катализаторов способствовали резкому улучшению показателей этого процесса, в первую очередь — повышению выхода целевого продукта (рис. 3.4).

К началу 80-х гг. выход компонента автобензина (с к.к. 221 °С) на промышленных установках ККФ в США достиг более 77 % (об.) от

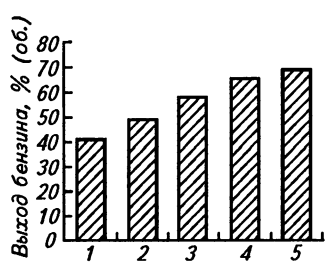


Рис. 3.4. Последовательное влияние различных усовершенствований процесса каталитического крекинга вакуумного газойля на выход бензина (фр. C_5 — 221 °С):

1 — аморфный катализатор; *2* — цеолитсодержащий катализатор первых выпусков; *3* — цеолитсодержащий катализатор выпуска 70-х гг.; *4* — лифт-реактор; *5* — предварительная гидроочистка сырья

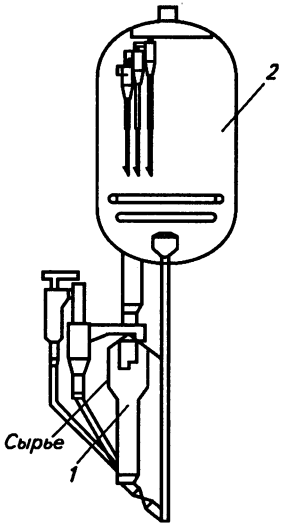


Рис. 3.5. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга Millisecond (MSCC):

1 — миллисекундный реактор; *2* — регенератор

сырья против 40 % (об.) на первом этапе развития указанного процесса. Этому способствовало применение таких технических решений, как освоение схемы с лифт-реактором, гидроочистка сырья, рециркуляция газойлевых фракций (в том числе их гидроочистка), использование высокоэффективных цеолитсодержащих катализаторов.

Дальнейшее совершенствование процесса связано с разработкой каталитического крекинга Millisecond (MSCC) (рис. 3.5), с развитием методов подготовки остаточных видов сырья, а также применением способов, обеспечивающих минимальное загрязнение окружающей среды при эксплуатации промышленных установок.

Наибольшее распространение в схемах зарубежных НПЗ получили системы ККФ с микросферическим цеолитсодержащим катализатором, а на российских НПЗ — аналогичные им установки типа Г-43-107.

В России в этих установках используется гидроочистка исходного вакуумного газойля.

ХИМИЗМ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

В температурных условиях процесса термодинамически обусловлено протекание большого числа химических реакций. К числу важнейших из них можно отнести следующие: 1) изомеризацию углеводородов; 2) перераспределение алкильных заместителей в ароматических углеводородах; 3) перераспределение водорода в ненасыщенных структурах; 4) полимеризацию углеводородов; 5) конденсацию углеводородов; 6) крекинг парафиновых углеводородов с уменьшением их молекулярной массы; 7) крекинг нафтеновых углеводородов с образованием олефиновых; 8) деалкилирование алкилароматических углеводородов; 9) отщепление алкил-заместителей в алкилароматических углеводородах; 10) крекинг олефиновых углеводородов с уменьшением их молекулярной массы.

Взаимодействие углеводородов с кислотным алюмосиликатным катализатором ($xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$) происходит по карбоний-ионному механизму. Наиболее устойчивые в этих реакциях с термодинамической точки зрения третичные карбоний-ионы являются источником об-

разования при каталитическом крекинге изобутана — ценнейшего алкилирующего агента.

Реакции каталитического крекинга протекают на границе твердой (катализатор), паровой и жидкой фаз (сырье), т.е. этот процесс — типичный пример гетерогенного катализа. В зависимости от режима процесса, качества сырья и дисперсности катализатора роль диффузионных, абсорбционных и кинетических процессов различна.

Известно, что скорость такого процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии. При высоких температурах, когда скорость реакции на поверхности катализатора значительна, процесс идет в диффузионной области, так как итоговая скорость его будет определяться интенсивностью поступления свежих порций сырья к внутренней поверхности катализатора. Снижение температуры изменяет скорость химической реакции в большей степени, чем диффузия, поэтому имеется область температур, где скорости диффузии и химических реакций сопоставимы; эта область относится к переходной. И наконец, при умеренных температурах крекинга результат будет определяться кинетикой, т. е. процесс протекает в кинетической области. В соответствии с вышесказанным в зависимости от области, в которой протекает каталитический крекинг, для его интенсификации следует либо повышать температуру, либо форсировать подачу сырья к поверхности катализатора.

Выше отмечалось решающее влияние диффузионных и адсорбционных факторов на скорость превращения сырья. Кинетика каталитического крекинга описывается реакцией первого порядка:

$$v_0 x = -\beta v_0 \ln(1-x) - \alpha, \qquad (3.1)$$

где v_0 — скорость подачи сырья в реактор; x — глубина превращения сырья; β — коэффициент; α — кинетический коэффициент, пропорциональный константе скорости крекинга.

Уравнение (3.1) можно вывести, построив по экспериментальным точкам график в координатах $v_0 x - v_0 \ln(1-x)$ для получения константы α, характеризующей видимую кинетику процесса. Кинетический коэффициент α зависит от вида катализатора (цеолит или аморфный алюмосиликат), от молекулярной массы сырья, степени измельчения катализатора и температуры. Определив положение прямых для данного интервала температур, можно вычислить энергию активации и соответственно установить область протекания процесса.

Как и при термическом крекинге, тепловой эффект каталитического крекинга расценивается как итоговый по совокупности реакций разложения и уплотнения. Цеолитсодержащему катализатору больше присущи реакции изомеризации, протекающие с выделением теплоты, и в меньшей мере — свойственные катализаторам старого типа. Кроме того, цеолитные катализаторы значительно активнее и селективнее.

Значение суммарного теплового эффекта зависит от состава сырья, глубины его переработки, катализатора и режима процесса.

Практически расчет теплового эффекта процесса осуществляют с использованием закона Гесса по разности теплот сгорания продуктов крекинга и сырья.

СЫРЬЕ

В связи с ростом потребностей в высококачественных компонентах моторных топлив и необходимости более полной загрузки мощностей каталитического крекинга все более широко в качестве сырья используются высококипящие газойлевые фракции с к.к. 540—580 °С и остаточные продукты деасфальтизации мазутов и гудронов.

Сегодня 45 % от общего числа установок каталитического крекинга в Европе и на Ближнем Востоке перерабатывают как сырьевой компонент остаточное сырье.

По сравнению с вакуумным прямогонным газойлем для остаточных компонентов характерны следующие показатели:

— более высокая температура выкипания (лишь частично испаряются при 560 °С);

— повышенное содержание полиядерных нафтеновых и ароматических углеводородов; смол и асфальтенов; металлов (V, Ni, Fe, Na); серы и азота;

— высокая коксуемость.

Долгосрочная перспектива расширения сырьевых ресурсов в процессах вызывает появление целого ряда проблем:

— возможность отравления катализатора тяжелыми металлами, приводящая к усиленному коксообразованию, а следовательно, к падению его активности и селективности, повышенному газообразованию (реакции дегидрирования увеличивают выход водорода);

— рост температуры в регенераторе;

— увеличение выбросов оксидов серы, азота и других.

Решение указанных проблем возможно как благодаря созданию новых катализаторов и добавок к ним, придающих устойчивость к ядам, содержащимся в сырье, разработкам конструкций новых регенераторов, позволяющих работать при повышенных температурах (до 800 °С), так и в результате соответствующей подготовки сырья.

При утяжелении фракционного состава в вакуумных газойлях (и тем более в мазутах) увеличивается содержание асфальтосмолистых соединений, серо- и азотсодержащих и металлоорганических соединений. Увеличение в тяжелых видах сырья вредных примесей вызывает снижение показателей крекинга и ухудшает условия работы катализатора.

Присутствие сернистых соединений в сырье не оказывает заметного влияния на активность катализаторов крекинга. Однако переработка

сырья с серой более 0,3—0,5 % (мас.) ведет к получению высокосернистых топлив, что способствует загрязнению воздушного бассейна. Присутствие в сырье сернистых соединений, например типа тиофена, увеличивает выход сероводорода в крекинг-газе и содержание серы в бензине и каталитических газойлях, что требует последующей их гидроочистки, а также приводит к повышению содержания серы на закоксованном катализаторе. Выжиг кокса во время регенерации катализатора сопровождается выделением в атмосферу с дымовыми газами оксидов серы SO_2 и SO_3. Поэтому для снижения выбросов оксидов серы в атмосферу и уменьшения коррозии оборудования при использовании получаемых сернистых топлив проводят предварительную подготовку сырья крекинга.

Утяжеление фракционного состава сырья крекинга ведет к увеличению содержания в сырье металлоорганических соединений ванадия и никеля. Так, в газойлях содержание металлов составляет до 1 г/т, а в мазутах — до 170 г/т. Если содержание металлов на катализаторах при переработке газойлей не превышает 1000 г/т, то при крекинге мазутов оно доходит до 10 000—30 000 г/т. Металлы, адсорбированные на катализаторе крекинга, забивают поры и блокируют его активные центры. Это вызывает дезактивацию катализатора, способствует увеличению его дегидрогенизационных свойств, т. е. повышению выхода газа (в том числе водорода), олефинов и кокса. Одновременно снижается выход бензина. Наряду со снижением активности и селективности присутствие металлов способствует механическому разрушению катализатора.

В настоящее время принято считать, что отравляющее действие никеля на катализатор крекинга в 4 раза сильнее действия ванадия. Для расчетов отравляющего действия металлов на катализатор часто пользуются величиной никелевого эквивалента: НИЭ = (V + 4 Ni) г/т. Механизмы действия на катализатор никеля и ванадия различны. Соединения никеля отравляют активные центры катализатора, поэтому были найдены пассиваторы (в основном соединения сурьмы), которые, образуя соединения с никелем, переводят его из активного состояния в пассивное и снижают отравляющее действие. Ванадий действует на катализатор по другому механизму. В процессе крекинга соединения ванадия адсорбируются вместе с образующимся коксом на катализаторе. При выжиге кокса в регенераторе эти соединения ванадия в присутствии водяного пара образуют кислоты, разрушающие кристаллическую структуру цеолитов до аморфной. Степень такого разрушения зависит от температуры, парциального давления водяного пара и окислительно-восстановительного характера среды.

В связи с этим основной принцип, положенный в основу создания и действия дезактивирующих содержащихся в сырье добавок, состоит в их более активном взаимодействии с кислотой, чем цеолита. К их числу относятся соединения магния, олова, сурьмы, фосфора, бора и другие,

которые используются как ловушки металлов, поглощающие металлы сырья в 10—15 раз активнее, чем катализаторы.

Адсорбированные металлы проникают вглубь частиц катализатора на 30—40 мкм. При переработке остаточного сырья на установках с движущимся слоем шарикового катализатора с размером частиц 2—5 мм металлы находятся в поверхностном истираемом слое и не оказывают вредного влияния на работу катализатора. На установках крекинга с микросферическим катализатором, имеющим размер основной рабочей фракции 70—80 мкм, проблема удаления металлов из сырья получает первостепенное значение.

Снижение содержания металлов на катализаторе в результате его усиленного обновления становится неэкономичным при концентрации их в исходном сырье более 23 г/т. Так, при крекинге сырья, содержащего 50 г/т металлов, на установке производительностью 7950 $м^3$/сут расход свежего катализатора составил бы 36 т/сут при уровне металлов на циркулирующем катализаторе 1 % (мас.).

Для предотвращения отравления катализатора металлами возможны разные способы: предварительная деметаллизация сырья или непрерывная деметаллизация части циркулирующего в системе крекинга катализатора; применение добавок, пассивирующих отравляющее действие металлов на катализатор.

Присутствие соединений азота снижает активность катализатора крекинга, загрязняет газы регенерации вредными оксидами азота. Существует прямая зависимость между коксуемостью нефти и содержанием в ней общего и основного азота, серы и силикагелевых смол. Установлено, что азотсодержащие органические соединения дезактивируют катализаторы, нейтрализуя их активные центры при температурах процесса. Поэтому предварительная подготовка сырья крекинга способствует увеличению выхода целевых продуктов и снижает загрязнение окружающей среды вредными оксидами азота.

При переработке остаточного сырья в порах катализатора могут адсорбироваться минеральные соли и механические примеси. Такая проблема не возникала при переработке легких и вакуумных газойлей. В связи с этим в тяжелом сырье крекинга содержание хлоридов должно быть ограничено примерно в пределах 5—10 г/т и должны отсутствовать механические примеси.

Каталитический крекинг мазута по сравнению с крекингом вакуумного газойля сопровождается повышенным выходом кокса, что одновременно снижает выход целевого продукта, селективность процесса, увеличивает необходимые объемы регенераторов и трудности утилизации теплоты сгорания кокса.

Выход кокса при каталитическом крекинге в первую очередь зависит от химического состава сырья. Переход к переработке более тяжелого сырья связан с увеличением в сырье доли углеводородов, обедненных водородом: ароматических и особенно полициклических соедине-

ний, асфальтенов и смол, дающих высокий выход кокса. Эти группы соединений экранируют активные центры катализатора коксовыми отложениями уже в первые моменты. При сопоставлении показателей крекинга трех видов сырья: ароматического, нафтенового и парафинового — установлено, что увеличение содержания ароматических углеводородов в сырье способствует повышению выхода кокса, сухого газа и снижению выхода бензина (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Показатели крекинга нафтенового, парафинового и ароматического сырья (цеолитсодержащий катализатор, 538 °С)

Продукты крекинга	Выход продуктов, % (об.) при крекинге сырья		
	парафинового	нафтенового	ароматического
Сухой газ (C_1—C_2+H_2)	2,6	3,2	3,4
Сжиженный газ (C_3—C_4)	34,5	27,5	24,3
Бензин (C_3—221 °С)	73	70	54,2
Газойль:			
легкий	5	10	20
тяжелый	2	5	10
Кокс	4,8	5,4	6,3

Высококипящие фракции остаточного сырья не полностью испаряются при температурах крекинга 490—530 °С, что является одной из причин повышенного выхода кокса при их переработке.

Исследования на опытных и демонстрационных установках переработки остаточных видов сырья позволили классифицировать мазуты для переработки на установках каталитического крекинга.

Классификация мазутов для переработки (данные компании UOP) приведена в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Классификация мазутов

Тип мазута	Плотность, г/см³	Содержание металлов, мг/кг	Коксуемость по Конрадсону, %	Характеристики процесса переработки
I	<0,934	15	4	Относительно легкая
II	0,934—0,966	15—80	4—10	Трудная
III	>0,966	>80	>10	Необходима подготовка сырья

Усовершенствование технологии процесса позволяет устранить образование кокса, связанное с неполной отпаркой углеводородов от катализатора. Снижение содержания металлов, асфальтенов, смол и других вредных примесей при предварительной подготовке исходного сырья понижает выход кокса и увеличивает селективность процесса.

3.1.2. Подготовка сырья

Существует достаточно много процессов подготовки сырья для каталитического крекинга, которые можно разделить на процессы с использованием или без использования водорода. К первым относятся гидроочистка, различные виды гидрокрекинга. К процессам без использования водорода — висбрекинг, различные виды коксования, деасфальтизация и селективная очистка с помощью растворителей. Выбор того или иного процесса подготовки сырья каталитического крекинга зависит от качества сырья, необходимой глубины его очистки и определяется технико-экономическими показателями (рис. 3.6). Для вакуумных дистиллятов и различных газойлей вторичных процессов универсальным способом облагораживания сырья каталитического крекинга является процесс гидроочистки, который будет подробно рассмотрен в разделе, повященном термогидрокаталитическим процессам. Гидрокрекинг вакуумных дистиллятов описан в разделе, посвященном гидрокрекингу. В данном разделе мы рассмотрим только наиболее популярные в промышленности и не связанные с использованием водорода процессы подготовки сырья каталитического крекинга. Как правило, эти процессы применяют для облагораживания нефтяных остатков.

ART-процесс. Американские фирмы «Engelhard» и «M. C. Kellog» для подготовки остаточного сырья с целью переработки его на установках каталитического крекинга и гидрокрекинга разработали процесс, получивший название ART-процесс (Asphalt Residual Treating).

В ходе процесса ART происходит селективное испарение части тяжелого углеводородного сырья и удаление из сырья таких примесей, как металлоорганические, серо- и азотсодержащие компоненты, асфальтены и др., в системе с лифт-реактором и регенератором. Аппаратурное оформление аналогично установке FCC. Схема процесса ART приведена на рис. 3.7.



Рис. 3.6. Способы подготовки сырья для каталитического крекинга

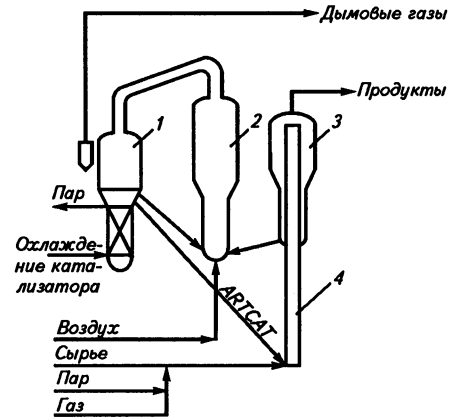


Рис. 3.7. Схема потоков процесса ART:

1 — регенератор; *2* — камера сгорания; *3* — отпарная секция; *4* — лифт-реактор

Предварительно нагретое сырье (нефть, вакуумные остатки или битум из нефтеносных песков) впрыскивается в поток сжиженного, разогретого твердого контактного материала.

Переработка тяжелого углеводородного сырья (атмосферные остатки, нефть или битум из нефтеносных песков) на установке ART имеет следующие преимущества:

— возможно получение большей доли жидких дистиллятов без использования водорода;

— тяжелый продукт стабилен, со значительно меньшей вязкостью, чем исходное сырье;

— легкий газойль имеет более высокое цетановое число, чем легкий газойль, полученный в процессах термического крекинга и ККФ;

— содержание водорода в жидких продуктах (фракция 343 °С и выше) больше или равно содержанию водорода в соответствующей фракции сырья;

— более 95 % растворимых в гептане примесей (асфальтенов) удаляется;

— более 95 % металлов удаляется;

— извлекается до 30—50 % серы и 50—80 % азота;

— значительно сокращается, а в некоторых случаях и полностью удаляется фракция выше 565 °С;

— может повышаться качество тяжелой нефти, атмосферного остатка, вакуумного остатка и битума из нефтеносных песков;

— продукты совместимы в качестве компонента для компаундирования и могут перерабатываться в обычных процессах нефтепереработки, как, например, ККФ, каталитический крекинг тяжелой нефти, гидроочистка и гидрокрекинг;

— не дает побочных кокса и битума.

Установка процесса ART состоит из контактора с отпарной секцией, камеры сгорания, регенератора катализатора ARTCAT и связанной с ним системы охлаждения катализатора.

Контактор и секция отпаривания. Полное смешивание катализатора ARTCAT с сырьем осуществляется потоком восходящего газа в контакторе (лифт-реакторе), в котором применена фирменная система впрыска сырья для достижения практически мгновенного смешивания сырья с ARTCAT. Преимущества работы

заключаются в механической простоте, сокращении объема катализатора и продолжительности пребывания катализатора в стояке контактора.

ARTCAT и пары из потока контактора быстро и эффективно отделяются друг от друга. Выносимые углеводороды отделяются от остатков отработанного ARTCAT в отпарной секции. Поток паров из контактора и пары из отпарной секции смешиваются и быстро охлаждаются. Охлажденные продукты затем подаются в обычную ректификационную колонну. Конфигурация ректификационной колонны и система теплообмена аналогичны установкам FCC. Отработанный ARTCAT из отпарной секции поступает в нижнюю часть камеры сгорания для сжигания углерода.

Камера сгорания. В камере сгорания сжигается кокс из отработанного ARTCAT, обеспечивая тепло для испарения сырья. Полное сжигание углерода до диоксида углерода происходит в двух транспортных зонах, что обеспечивает быстрое отделение катализатора от продуктов крекинга. Отработанный катализатор ARTCAT из отпарной секции поступает в нижнюю зону камеры сгорания для начального сжигания углерода. Полный выжиг кокса достигается в кипящем слое камеры сгорания. Газ и регенерированный ARTCAT из камеры сгорания поступают в расширительный сосуд.

Регенератор и охладитель катализатора. Газ сгорания и регенерированный ARTCAT из камеры сгорания разделяются в регенераторе при помощи запатентованного сепаратора эжекторного типа и циклонной системы. В системе охлаждения катализатора, находящейся в нижней части регенератора, отбираются излишки теплоты для получения пара. Из регенератора поток регенерированного ARTCAT поступает на вход контактора для испарения сырья и к нижней зоне камеры сгорания для предварительного смешения.

Отходящие газы содержат CO_2, N_2, O_2, SO_x и NO_x, требуется их очистка.

Процесс проводят на установках типа каталитического крекинга с лифт-реактором и регенератором (см. рис. 3.7). Дополнительно включен узел очистки дымовых газов от оксидов серы. В качестве катализатора применяется специально разработанный микросферический инертный сорбент.

Рабочие условия процесса близки к условиям работы установок каталитического крекинга флюид. Процесс осуществляется при давлении 0,1—0,2 МПа и температуре 450—550 °С.

Процесс ART — комбинация процесса селективного испарения сырья и процесса его декарбонизации и деметаллизации в псевдоожиженном слое. Сырье испаряется в лифт-реакторе с минимальной термической конверсией, позволяющей сохранить водород в жидких продуктах. Термически нестабильная смолисто-асфальтеновая часть сырья адсорбируется на сорбенте-катализаторе с частичной термической деструк-

цией. Сорбент после отпарки в контакторе выжигается от коксовых отложений и возвращается в контактор.

Сорбент-катализатор разработан на базе каолина, имеет низкую удельную поверхность (около 15 $м^2/г$) и обладает хорошим сродством к асфальтенам и металлам. Его расход не превышает 4,5 $кг/м^3$ сырья для каждых 100 мг металлов на 1 кг сырья.

Время контакта сырья в лифт-реакторе несколько меньше обычно принятого для установок каталитического крекинга. Содержание ванадия и никеля на сорбенте достигает 30 000 мг/кг. Металлы могут быть извлечены из сорбента.

Степень очистки на установке ART для мазута тяжелой аравийской нефти, %:

Обессеривание	30—50
Деазотирование	35—50
Снижение коксуемости	65—75
Удаление металлов	До 95

В России во ВНИИНП разработан аналогичный процесс адсорбционно-каталитической очистки остаточного сырья АКО.

Деасфальтизация сырья с помощью растворителей. Процесс используют в большинстве случаев для облагораживания остаточных видов сырья (мазуты, гудроны). В результате получают дистиллят (деасфальтизат) и остаток (асфальтит). Деасфальтизат используют в качестве сырья каталитического крекинга. Типичный углеводородный растворитель — пропан.

При деасфальтизации мазутов с выходом рафината 72 % ванадий удаляется на 96, никель — на 94,4 %, содержание азота снижается на 78—80, серы — на 31—33 %.

Разработан ряд процессов деасфальтизации остатков с использованием в качестве растворителя бутанов, пектанов и их смесей.

Например, фирма UOP для деасфальтизации гудронов использует низкомолекулярный парафиновый растворитель, получая при этом деасфальтизат со сравнительно низким содержанием металлов и асфальтены с высоким содержанием металлов. При очистке кувейтского гудрона выход деасфальтизата составил 80 % от сырья при содержании в нем 15 % исходного количества металлов. Полученный деасфальтизат может быть сырьем каталитического крекинга или процесса гидрообессеривания. По такой технологии эксплуатируется одна установка и строятся четыре мощностью от 2070 до 6360 $м^3$/сут.

Процесс ROSE. На НПЗ в США работает установка ROSE, на которой производится селективная деасфальтизация остатков пентаном в сверхкритическом режиме. При этом из остатка удаляется 70—90 % металлов. Так, из мазута легкой аравийской нефти удаляется до 85 % металлов. Отличительная особенность процесса заключается в более экономичной регенерации растворителя в сверхкритических условиях по

Таблица 3.4. Характеристика деасфальтизата гудрона при использовании различных растворителей в процессе ROSE

Показатель	Сырье	*изо*-Бутан	*н*-Бутан	*н*-Пентан
Выход, % (мас.)	—	58,2	70,0	79,1
Плотность, г/см^3	1,036	0,985	0,999	1,009
Коксуемость по Конрадсону, % (мас.)	22,9	8,5	11,7	14,9
Вязкость, мм^2/с	1,82	144	205	315
Содержание:				
S, % (мас.)	4,6	3,6	3,9	4,2
V, мг/кг	78	5	12,5	25,0
Ni, мг/кг	26,0	2,8	6,0	11,0

сравнению с обычными условиями испарения. Это снижает затраты на энергию и вспомогательно-технические средства с 4,2 до 1,8 долл. на 1 м^3 сырья по сравнению с обычной деасфальтизацией пропаном. Капиталовложения снижаются примерно на 20 %.

Процесс ROSE позволяет улучшить качество высокосернистых и металлсодержащих фракций удалением из них асфальтеновой фракции, большей части сернистых и металлоорганических соединений. В результате получаются асфальтены, смолы и сырье для каталитического крекинга и гидрокрекинга.

В табл. 3.4 приведены данные о выходе и качестве продуктов, полученных в процессе ROSE.

Процесс «Demex» (фирма UOP). В этом процессе деметаллизат извлекается из сырья экстракцией растворителем в докритических условиях; растворитель отделяют от деметаллизата в сверхкритических условиях.

Процесс IFP. Гудрон подвергают экстракции при 150—180 °С и давлении 4 МПа. Конструкция экстрактора и режим процесса обеспечивают максимальный вход деасфальтизата, содержащего минимальное количество примесей, в том числе менее 0,05 % нерастворимых в гептане примесей. Растворитель отделяют от деасфальтизата и асфальтита в испарительных и отпарных колоннах.

3.1.3. Температура и продолжительность пребывания сырья в реакторе

Контакт сырья с катализатором крекинга происходит либо в движущемся слое, либо в кипящем слое, либо в сквозно-проточном реакторе лифтного типа.

При работе с цеолиталюмосиликатными катализаторами время пребывания сырья в реакторе уменьшилось с 30 мин (установки с движущимся слоем шарикового катализатора) до 2—4 с и в настоящее вре-

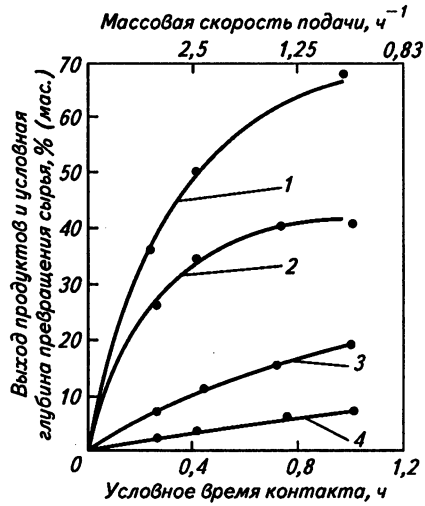


Рис. 3.8. Влияние массовой скорости подачи сырья на результаты крекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти на цеолитсодержащем катализаторе:

1 — глубина превращения; *2* — выход бензина; *3* — выход газа; *4* — выход кокса

мя — до десятых долей секунды (процесс MSCC). Для таких процессов более объективным понятием стало действительное время контакта, а не массовая или объемная скорость подачи сырья.

Необходимую глубину превращения сырья крекинга получают, как правило, при определенном сочетании действительного времени контакта сырья, обусловленного активностью катализатора, и температуры процесса (рис. 3.8). Типичный температурный интервал для промышленных установок каталитического крекинга 450—530 °С.

Естественно, что рост температуры процесса способствует протеканию реакций разложения (газообразования). Изменение выхода кокса в зависимости от этих условий имеет экстремальный характер. Снижение выхода кокса с повышением температуры (до 470—490 °С) связано с улучшением условий испарения и десорбции промежуточных продуктов уплотнения с поверхности катализатора и их уносом из реактора. Повышение же коксообразования при некоторой, характерной для каждого типа сырья температуре (450—500 °С), обусловлено ускорением скоростей реакций конденсации и повышением глубины превращения сырья.

Понятно, что снижение температуры процесса ниже определенного предела и повышение времени контакта в процессе с высокоактивным катализатором (например, MSCC) приводят к быстрому закоксовыванию последнего и к потере его активности.

Катализатор, являясь одновременно и теплоносителем, вносит в зону реакции основную часть теплоты для нагрева сырья до температуры крекинга. То есть чем выше температура регенерации катализатора, тем меньше может быть кратность его циркуляции. С другой стороны, низкая кратность циркуляции катализатора при прочих равных условиях увеличивает время его контакта с сырьем, приводящее к росту закоксовывания катализатора.

Увеличение кратности циркуляции ведет к сокращению продолжительности пребывания катализатора в зоне реакции, количество кокса при этом снижается, средняя активность его возрастает, что приводит к повышению выхода бензина. В целом увеличивается количество целевых продуктов.

3.1.4. Катализаторы

ТРЕБОВАНИЯ К СОВРЕМЕННЫМ КАТАЛИЗАТОРАМ

Установки каталитического крекинга функционируют сегодня на цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторах с редкоземельными металлами, повышающими их стабильность.

Объемы возможной переработки сырья на установках каталитического крекинга в России достигли сегодня 18 млн т/год и используются на 80—90 %.

При полном использовании мощностей каталитического крекирования потенциальная потребность в катализаторах крекинга в России в ближайшие годы может достигнуть 7200 т.

Совершенствование цеолитсодержащих катализаторов, связанное с необходимостью повышения их активности, стабильности и селективности, способствовало разработке современных процессов крекинга с кипящим слоем катализатора (табл. 3.5).

Таблица 3.5. Сравнительные характеристики разрабатываемых отечественных и импортных катализаторов крекинга

Показатели	Brilliant, «Grace — Davison»	LS-60P, «Engelhard»	КМЦ-99, «Газпромнефть»
Выход бензина, % (мас.)	52—53	52—53	52—52,5
Октановое число бензина:			
по исследовательскому методу	90,5	92,0	92,0
по моторному методу	79,5	81,0	80,5
Выход кокса, % (мас.)	4,6—4,8	4,2—4,5	4,4—4,5
Расход катализатора, кг/т сырья	0,35	0,25—0,3	0,4
Химический состав, % (мас.):			
оксид натрия	0,2—0,25	0,2—0,25	0,35—0,45
оксид алюминия	48	46	32
оксиды редкоземельных элементов	2,2	1,8	2,5
Содержание цеолита, % (мас.)	22	22	17
Насыпная плотность, кг/м^3	780	920	720
Средний размер частиц, мкм	71	72	72

Алюмосиликатная аморфная фаза закрепляет частицы цеолита в своей структуре, взаимодействует с ней и создает активную докристаллическую фазу. Сам же цеолит повышает прочность и активность катализатора.

Изменения в качестве сырья процесса каталитического крекинга, необходимость в повышении выхода и качества бензиновых фракций привели к созданию микросферических цеолитсодержащих катализаторов, для которых характерны следующие показатели:

— высокая насыпная плотность (800—1000 кг/м^3);
— прочность на истирание (индекс прочности по Девисону 2—8 %);
— однородный гранулометрический состав и др.

К их числу можно отнести катализаторы серии «Super» и серии DA фирмы «Grace-Davison», серии XL фирмы «Crosfield», серии US/DS фирмы «Engelhard», серии MZ фирмы «Albemarle Corporation», серии КМЦ «Газпромнефть» и др.

Указанные катализаторы при каталитическом крекинге традиционного вакуумного газойля (фракция 350—500 °С) обеспечивают:

— выход 45—55 % бензина с октановым числом 80—84 МОЧ и 90—94 ИО4 и выход 20—24 % легкого газойля (основы дизельного топлива) при конверсии сырья 65—70 %;
— высокую селективность по выходу газа (9—10 %) и кокса (3—4 %);
— высокую термопаровую стабильность при температурах регенерации 680—730 °С;
— стойкость к отравляющему воздействию тяжелых металлов в сырье, не снижают заметно активность и селективность при уровне отложения металлов до 4000—5000 млн$^{-1}$;
— высокую механическую прочность и однородный гранулометрический состав, чтобы обеспечить хорошие условия циркуляции в системе и низкий расход катализатора — 0,1—0,5 кг/т перерабатываемого сырья.

Выполнение этих требований зависит также, с одной стороны, от состава и структуры катализаторов, а с другой — от качества перерабатываемого сырья и условий применения катализаторов на промышленной установке.

Утяжеление сырья, увеличение содержания в нем смол, асфальтенов и полициклических ароматических углеводородов снижают скорость его крекирования и глубину расщепления молекул сырья, ухудшают селективность образования целевых продуктов, способствуют увеличению выхода кокса. В связи с этим возникает необходимость изменения рабочих условий в реакторе и генераторе, что отражается на стабильной активности катализатора, его расходе и на качестве получаемых продуктов.

Современные исследования достаточно убедительно свидетельствуют о том, что процесс закоксовывания катализаторов крекинга ускоряется с ростом числа атомов углерода в сырье, кокса на регенерированном катализаторе и парциального давления углеводородов и тормозится с увеличением температуры на выходе из реактора и в регенераторе. Селективность по коксу падает также с увеличением содержания тяжелых металлов (V, Ni, Fe и др.), азотсодержащих и серосодержащих соединений.

Последствия такого закоксовывания — снижение конверсии сырья, выхода и качества бензина и повышение уровня загрязнения окружающей среды выбросами SO_x.

Рассмотренные выше особенности поведения при крекинге тяжелых газойлей и нефтяных остатков позволяют сформулировать специфические требования к свойствам катализаторов крекинга остаточного сырья:

— высокая селективность в отношении образования кокса, т. е. устойчивость к закоксовыванию;

— повышенная термическая и термопаровая стабильность, т. е. способность выдерживать условия высокотемпературной (выше 750 °С) регенерации для обеспечения низкого уровня остаточного кокса на катализаторе;

— высокая активность и селективность в отношении выхода бензина и суммы светлых нефтепродуктов;

— устойчивость к отравлению органическими соединениями азота и тяжелых металлов;

— способность связывать SO_x.

Указанные свойства современных катализаторов крекинга остаточного сырья могут быть обеспечены при соответствующем подборе типа и количества цеолита, физико-химических свойств и химического состава матрицы, а также характера взаимодействия цеолит – матрица.

Характеристики современных промышленных катализаторов крекинга тяжелого и остаточного сырья ряда фирм приведены ниже.

1. Катализаторы фирмы «Grace Co. Davison Chemical Division». На примере нескольких серий новых коксоселективных, металлостойких катализаторов крекинга были реализованы следующие принципиальные требования:

— создание микропористых (>50,0 нм) с низкой поверхностью (30—50 $м^2/г$) матриц;

— придание матрице способности связывать ванадий;

— достижение оптимального соотношения цеолит/матрица;

— выбор необходимого типа цеолита.

Серия катализаторов GXO предназначена для получения светлых нефтепродуктов с повышенным октановым числом бензина при крекинге тяжелого сырья с максимальным выходом.

2. Катализаторы фирмы «Engelhard» («BASF»). Фирма выпускает серии катализаторов для крекинга тяжелого и остаточного сырья. Катализаторы характеризуются высокой термопаровой стабильностью, повышенной активностью по выходу светлых, повышенным выходом легкого газойля и более высоким октановым числом бензина.

Исследования модифицирования катализаторов оксидами металлов позволили выявить добавки, способные эффективно связывать ванадий и резко повышать стабильность цеолита.

3. Катализаторы фирмы «Albemarle Corporation». Основными направлениями создания катализаторов крекинга остаточного сырья специалисты фирмы считают сочетание широкопористой матрицы с цеолитом, обладающим пониженной селективностью в реакции перераспределения водорода.

4. Катализаторы фирмы «Catalysts and Chemical Industry Co.» (CCJC, Япония). В качестве металлостойких, коксоселективных катализаторов крекинга фирма рекомендует две серии катализаторов и модификацию катализаторов с высоким октановым числом бензина. Катализаторы серии MRZ-240 содержат 34—36 % Al_2O_3, имеют достаточно развитую поверхность (180—250 $м^2/г$) и небольшой объем пор. Катализаторы серии MRZ-208S отличаются термостабильностью и повышенным количеством цеолита, более низкой насыпной плотностью и улучшенным гранулометрическим составом.

Свойства металлостойких катализаторов крекинга фирмы CCJC приведены ниже:

	MRZ-240	MRZ-260
Содержание, %:		
Al_2O_3	36	34
Na_2O	0,5	0,7
SO_4	0,7	0,7
Fe_2O_3	0,2	0,2
Насыпная плотность, $кг/м^3$	750	740
Удельная поверхность, $м^2/г$	180	250
Объем пор, $см^3/г$	0,13	0,16
Средний размер частиц, мкм	70	70
Конверсия, % (об.)	88,6	92,8

В основу создания этих катализаторов фирмы CCJC положено выполнение следующих требований:

— использование микропористой термостабильной алюмосиликатной матрицы;

— повышение термопаровой стабильности и количества цеолита в составе катализатора;

— регулирование кислотности.

Последние разработки катализаторов крекинга остаточного сырья основаны на использовании ультрастабильного цеолита LZ-210 с молярным соотношением Si_2O_3/Al_2O_3 от 5:1 до 15:1 (серии Alpha и Beta) и новой матрицы с низкой поверхностью, не содержащей алюминий (катализаторы серии BMZ-y, а затем KO-100).

Дальнейшее развитие коксоселективных металлостойких катализаторов стало возможным благодаря использованию новых ультрастабильных цеолитов с низкой активностью в реакции переноса водорода и введению в композицию специальных ловушек тяжелых металлов. Высокая селективность по коксу достигается в результате резкого снижения отравляющего действия никеля за счет достаточно высокого содержания SiO_2 в катализаторах.

Как отмечалось выше, увеличение жесткости процесса крекинга способствует повышению октанового числа бензина. При этом существенное влияние оказывают такие свойства катализатора крекинга,

как селективность по коксу, термопаровая стабильность и металлостойкость, способность к ароматизации и склонность к осуществлению реакции переноса водорода. Современные специальные катализаторы крекинга, повышающие октановое число, разрабатывают параллельно с созданием катализаторов для крекинга остаточного сырья путем оптимизации функциональных свойств цеолитного компонента и матрицы.

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Использование утяжеленного и остаточного сырья в процессе каталитического крекинга и одновременная необходимость обеспечения высокой активности, селективности и стабильности катализатора требуют соблюдения очень жестких требований к проведению регенерации.

Основные факторы, определяющие скорость экзотермической реакции окисления кокса на катализаторах крекинга при их регенерации, следующие: температура и давление в регенераторе, удельный расход воздуха и содержание кислорода в регенерирующем газе, начальное содержание и элементный состав кокса, свойства катализатора, эффективность массо- и теплообмена в системе и парциальное давление водяного пара.

При регенерации закоксованного катализатора в регенераторе протекают основные реакции (все экзотермические):

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO;\ C + O_2 \rightarrow CO_2;\ 2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2;\ 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O;$$
$$S + O_2 \rightarrow SO_2.$$

Скорость окисления кокса заметно возрастает при увеличении содержания в нем водорода, обладающего большей реакционной способностью. Наименьшую скорость окисления имеет сера, и поэтому содержание ее в остаточном коксе на катализаторе на выходе из регенератора в 1,2—3,0 раза больше, чем на закоксованном катализаторе, выходящем из реактора.

Регенерация микросферического цеолитсодержащего катализатора в псевдоожиженном слое при температурах до 650 °С протекает в кинетической, при 650—670 °С — в переходной и при температурах выше 670 °С — в диффузионной области.

Скорость окисления кокса сильно зависит от его содержания на катализаторе.

Повышение температуры регенерации позволяет не только снизить содержание кокса на катализаторе в процессе регенерации, но и уменьшить количество катализатора в регенераторе, что очень важно, так как уменьшение продолжительности пребывания катализатора в зоне высокой температуры создает благоприятные условия для снижения его дез-

активации. Повышение степени регенерации катализатора достигается также при секционировании реакционной зоны. Для обеспечения максимальной активности цеолитсодержащего катализатора необходимо, чтобы остаточное содержание кокса на нем было не более 0,05 % (мас.).

За последнее время разработан ряд технологий регенерации катализатора. Процесс высокотемпературной регенерации с термическим контролируемым дожигом CO непосредственно в регенераторе проводят при температуре 730—760 °С и избытке воздуха 3—4 % (об.), что обеспечивает низкое, менее 0,1 % (об.), содержание CO в дымовых газах и 0,02—0,05 % (мас.) остаточного кокса на катализаторе. В результате увеличиваются глубина превращения сырья и выход бензина за счет снижения выхода кокса. Кроме того, уменьшается кратность циркуляции катализатора, его загрузка, износ оборудования и температура предварительного подогрева сырья. В конечном итоге в результате высокотемпературной регенерации улучшается стабильность работы установок, исключается неконтролируемый дожиг CO, повышается энергетический к. п. д. и полностью предупреждается загрязнение атмосферы оксидом углерода.

По технологии фирмы UOP дожиг CO осуществляют в расположенном над плотным кипящим слоем прямоточном реакторе с восходящим потоком, куда дополнительно вводят воздух. Скорость газа в плотном кипящем слое достигает 0,9 м/с и более, а температура составляет 760—816 °С. Недостатки процесса высокотемпературной регенерации: необходимость строгого контроля за содержанием избытка кислорода в дымовых газах; локальные перегревы катализатора из-за неравномерного распределения кислорода; сжигание топлива в регенераторе для инициирования дожига.

Более простая и надежная, лишенная указанных недостатков технология высокотемпературной регенерации с каталитическим дожигом CO основана на использовании специальных катализаторов — промоторов дожига, в присутствии которых реакция окисления CO легко протекает в плотной фазе при температурах ниже 700 °С. Процесс получил широкое распространение, уже в 1981 г. в США его применяли на 70 % установок каталитического крекинга. Для процессов высокотемпературной регенерации с каталитическим дожигом CO характерно следующее.

1. Снижение температуры в разреженной фазе в регенераторе по сравнению с процессами термического дожига, уменьшение перепада температур между плотной и разреженной фазами и, следовательно, исключение нерегулированного догорания CO в циклонах регенератора даже при увеличении скорости газового потока в регенераторе. В результате становятся возможными регулирование и стабилизация режима процесса.

2. Повышение скорости горения кокса и снижение содержания остаточного кокса на катализаторе при более низкой температуре в регенераторе.

3. За счет более глубокой регенерации катализатора при сравнительно низкой температуре (660—680 °С) снижение расхода катализатора и повышение выхода светлых нефтепродуктов.

4. Снижение температуры предварительного нагрева сырья и тем самым уменьшение энергоемкости процесса.

5. Решение важной экологической проблемы благодаря исключению выбросов CO в атмосферу.

Процесс регенерации с каталитическим дожигом проводят в режиме полного окисления CO (II). Под режимом работы с полным окислением CO понимают такой режим, когда дополнительный ввод промотора не приводит к снижению температур разреженной фазы.

Показатели процессов высокотемпературной регенерации с каталитическим дожигом CO (II) на промышленных установках крекинга приведены ниже (I — обычный способ регенерации без промотора):

	I	II
Температура, °С:		
подогрева сырья	257	121
плотного кипящего слоя	638	711
разреженного слоя	641	728
Расход воздуха, $м^3/м^3$	641,1	641,1
Избыток O_2, % (об.)	0,2	2,5
Кратность циркуляции катализатора, кг/кг	12,8	6,6
Глубина превращения сырья, % (об.)	64,6	69,0
Выход, % (об.):		
C_3—C_4	24,8	25,0
бензина C_5 и выше	45,2	47,2
легкого газойля	30,1	24,7
кокса	7,1	6,4
Содержание остаточного кокса на катализаторе, % (мас.)	0,40	0,02

В случае регенерации катализатора с полным дожигом CO температуру в плотном слое обычно повышают на 40—50 °С. На новых установках каталитического крекинга применяют процесс двухступенчатой регенерации с промежуточным охлаждением катализатора. Использование этих технологий позволяет проводить почти полную регенерацию катализатора до содержания остаточного кокса 0,02—0,05 % в условиях регулируемого процесса регенерации.

С 80-х гг. XX в. в США законодательно установлены нормы на содержание SO_x и NO_x в дымовых газах регенерации установок каталитического крекинга.

Например, норма в 9,8 кг SO_x на 1 т сжигаемого кокса (с 1987 г. в Калифорнии — 0,38 кг/т) соответствует концентрации SO_x в дымовых газах до 300 $мл/м^3$, что соответствует содержанию серы в выжигаемом коксе до 0,5 % (мас.), т. е. в крекируемом сырье — до 0,2 % (мас.).

Технологические способы снижения выбросов SO_x и NO_x на установках ККФ следующие:

— снижение содержания S и N в сырье в результате специальной его подготовки;

— уменьшение глубины превращения сырья;
— снижение доли рисайкла;
— увеличение расхода пара на отпарку углеводородов с катализатора;
— повышение подачи воздуха в регенератор;
— повышение температуры регенерации;
— введение промотора дожига CO.

Наиболее экономичный способ очистки дымовых газов от оксидов SO_x и NO_x — использование бифункциональных катализаторов или добавок (лидеры — фирмы «Shevron», «Engelhard», «Grace Davison» и др.). Добавки вводят до 10 % (мас.), бифункциональные катализаторы — до 40 % на загрузку катализатора в системе.

3.1.5. Промышленные установки каталитического крекинга

Классификация промышленных установок каталитического крекинга:

— с движущимся слоем шарикового (частицы 2—5 мм) цеолитсодержащего катализатора;

— с кипящим слоем микросферического (диаметр $0{,}2 \div 1{,}5$ нм и удельная поверхность $100 \div 600$ м^2/г) цеолитсодержащего катализатора;

— с лифт-реактором (сквознопроточный слой микросферического цеолитсодержащего катализатора).

Сегодня в промышленности процесс осуществляют на установках с непрерывно циркулирующим катализатором, который последовательно проходит через зоны каталитического крекинга сырья, десорбции адсорбированных на катализаторе углеводородов, окислительной регенерации катализатора, а также фракционирования продуктов крекинга.

Установка каталитического крекинга включает: реактор, регенератор, узлы ректификации продуктов крекинга и фракционирования газов, узлы утилизации тепла газов регенерации и улавливания пыли (рис. 3.9). Аппаратурное оформление процесса каталитического крекинга определяется конструкцией реактора и регенератора. Схемы каталитического крекинга в основном различаются устройствами ввода и



Рис. 3.9. Принципиальная схема процесса каталитического крекинга:

1 — реактор; *2* — узел ректификации; *3* — регенератор; *4* — котел-утилизатор

распределения потоков сырья и катализатора, узлов реагирования потоков, узлов пылеулавливания. Несмотря на общие тенденции в оформлении процесса, конструкции блока реактор—регенератор существенно разные. На практике используют несколько вариантов, основные из них приведены ниже.

1. Параллельное разновысотное расположение реактора и регенератора с напорным транспортом катализатора.

2. Параллельное равновысотное расположение реактора и регенератора с транспортом катализатора в U-образных катализаторопроводах (установка 43-103).

3. Соосное расположение реактора и регенератора с напорным транспортом катализатора (установка ГК-3).

В настоящее время в мире работают 14 установок крекинга с движущимся слоем шарикового цеолитсодержащего катализатора (новые установки не строят). В России таких установок 9.

На рис. 3.1, *б* представлена схема реакторно-регенераторного блока установки 43-102.

Нагретое сырье (вакуумный газойль) направляется в реактор Р-1. Пары продуктов выводятся в ректификационную колонну. Отработанный катализатор ссыпается в дозатор и поднимается в бункер потоком горячего воздуха из топки под давлением. Из бункера катализатор непрерывно поступает в регенератор. Продукты сгорания выводятся через дымовую трубу. Регенерированный катализатор попадает в дозатор, проходит через пневмоподъемник в потоке горячего воздуха и через бункер ссыпается в реактор.

Технологический режим и выходы продуктов крекинга вакуумного газойля приведены ниже:

Температура, °С:	
сырья	350—420
в реакторе	450—490
в регенераторе	590—650
Давление, МПа:	
в реакторе	0,07
в регенераторе	0,02
Кратность циркуляции катализатора, т/т сырья	1,8—2,5
Время контакта катализатора с сырьем, с	1200
Выход продуктов, % (мас.):	
сухой газ	1,5—2,0
ΣC_3	2,0—3,5
ΣC_4	4,5—6,0
бензин (C_5 — 195 °С)	35—38
легкий газойль (195—350 °С)	23—27
тяжелый газойль (>350 °С)	20—24
кокс	2,5—3,5

На рис. 3.2, *а* представлен реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с кипящим слоем микросферического катали-

затора. Сырье — вакуумный газойль — через узел ввода сырья смешивается с водяным паром и поступает в подъемный стояк катализатопровода, подхватывает частички регенерированного катализатора, движущегося из регенератора. Смесь сырья, водяного пара и катализатора далее попадает в кипящий слой катализатора в реакторе. При контакте сырья и катализатора в подъемном стояке и кипящем слое происходят реакции крекинга. Продукты реакции поднимаются в верхнюю часть реактора, проходят через циклоны, в которых отделяется унесенный катализатор, и уходят на ректификацию. Закоксованный катализатор через десорбер, в котором отпариваются тяжелые продукты реакции, поступает в линию пневмотранспорта и далее в регенератор через цилиндрическую камеру. В регенераторе происходит выжигание кокса с поверхности катализатора. Регенерированный катализатор возвращается в реактор.

После открытия цеолитсодержащего катализатора для использования его преимуществ (одно из главных — сокращение времени контакта катализатора и сырья вследствие высокой активности катализатора) наклонный подъемный стояк катализаторопровода был переоборудован под наклонный лифт-реактор, а реактор с кипящим слоем катализатора был модернизирован под реактор-сепаратор, где кипящий слой был сведен до минимума.

На рис. 3.3 (с. 111) представлен другой тип реакторно-регенераторного блока установки каталитического крекинга с кипящим слоем микросферического катализатора. В литературе он описан под названием «Ortoflow» — соосное расположение реактора и регенератора.

Фирма «Келлог» эффективно использует эту схему для переработки вакуумных газойлей (российский аналог ГК-3).

По этой схеме сырье поступает в реактор Р-1, куда самотеком спускается отрегенерированный катализатор. Крекинг происходит во время контакта катализатора с сырьем в реакторе. Продукты реакции через верх реактора поступают на ректификацию, а закоксованный катализатор по пневмоподъемнику поступает в регенератор, где происходит выжигание кокса с поверхности катализатора.

Характеристики технологического режима и выход продуктов установок каталитического крекинга с микросферическим катализатором следующие:

	I*	II*
Температура крекинга, °С	475—485	465—475
Массовая скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	10—12	90—110
Кратность циркуляции	5,0—5,5	4,5—5,0
Давление в реакторе, МПа	0,06	0,1
Температура регенерации, °С	610—620	660—680
Давление в регенераторе, МПа	0,01	0,04
Содержание остаточного кокса на катализаторе, % (мас.)	0,02	<0,1
Выход продуктов, % (мас.):		
ΣC_2	3,0	3,6
ΣC_3—C_4	5,6	6,5

бензин (C_5 — 205 °С)	38,0	37,0
легкий газойль	30,0	29,0
тяжелый газойль	20,2	19,1
кокс	3,2	4,8

* I — установка каталитического крекинга в кипящем слое катализатора с равновысотным расположением реактора и регенератора; II — установка каталитического крекинга в кипящем слое катализатора с соосным расположением реактора и регенератора.

Наиболее распространенной установкой каталитического крекинга считается установка крекинга с лифт-реактором на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе (рис. 3.10). Впервые такая установка была построена в 1971 г. по лицензии фирмы UOP (российский аналог — комбинированная установка Г-43-107).

Сырье — вакуумный газойль, предварительно нагреваясь в теплообменниках и печи до 260 °С, поступает в низ лифт-реактора *12* через сырьевые форсунки и смешивается с регенерированным катализатором. Процесс крекинга происходит в лифт-реакторе при температуре 515—520 °С и завершается при подходе к сепарационной зоне реактора *9*, где

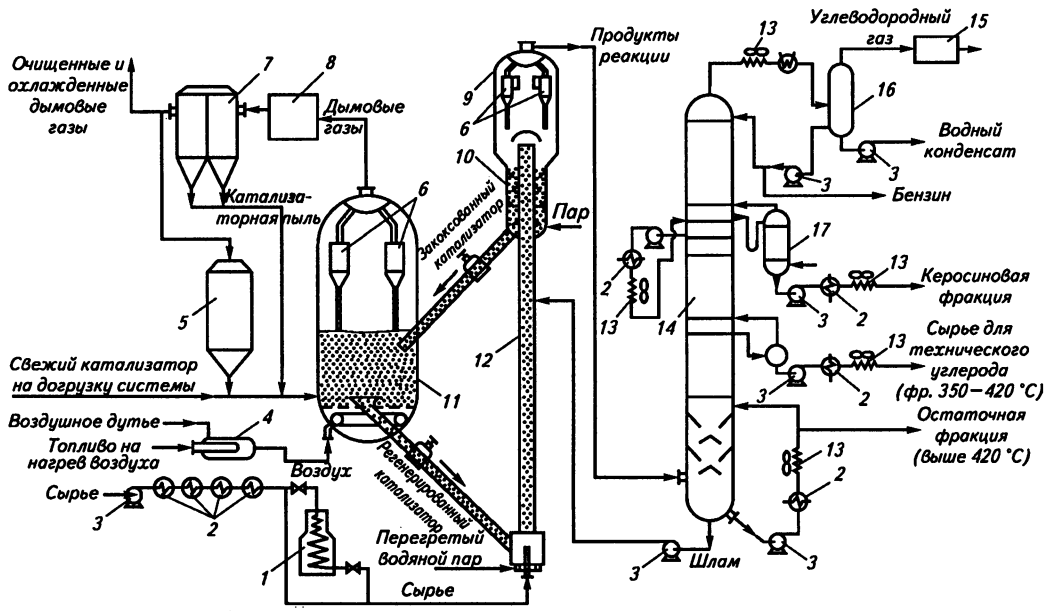


Рис. 3.10. Принципиальная схема установки каталитического крекинга с лифт-реактором на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе:

1 — трубчатая печь; *2* — теплообменник; *3* — насос; *4* — подогреватель воздуха; *5* — бункер для катализатора; *6* — циклоны; *7* — электрофильтр; *8* — котел-утилизатор; *9* — сепарационная зона реактора; *10* — отпарная зона; *11* — регенератор с кипящим слоем; *12* — реактор сквознопроточный; *13* — холодильник (АВО); *14* — ректификационная колонна; *15* — газовый блок; *16* — емкость; *17* — отпарная колонна

происходит отделение продуктов реакции от катализатора. Продукты реакции через циклоны поступают в ректификационную колонну на фракционирование. Закоксованный катализатор поступает в десорбер — отпарную зону *10*, где отпаривается в противотоке с водяным паром. Десорбер секционирован каскадными перфорированными конусами, препятствующими созданию поршневого режима. В нижней части десорбера установлены кольцевые коллекторы для ввода водяного пара, в верхней части — форсунки для ввода шлама, т. е. части остатка из ректификационной колонны, содержащей унесенный из реактора катализатор. Далее катализатор самотеком поступает в регенератор *11*, где выжигается кокс с поверхности катализатора.

Характеристики технологического режима и выход продуктов установки каталитического крекинга с лифт-реактором следующие:

Температура крекинга, °С	515—520
Массовая скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	80—100
Кратность циркуляции	5,5—6,0
Давление в реакторе, МПа	0,15
Температура в регенераторе, °С	650—670
Давление в регенераторе, МПа	0,15
Содержание остаточного кокса на катализаторе, % (мас.)	<0,1
Выход продуктов, % (мас.):	
ΣC_2	3,4
ΣC_3—C_4	12,6
бензин (C_5 — 205 °С)	50,0
легкий газойль	12,9
тяжелый газойль	17,5
кокс	3,6

На современных установках температура крекинга составляет 520—530 °С. Дальнейшее повышение температуры опасно, так как ведет к графитизации стали, увеличению ее ползучести и хрупкости. Одним из решений проблемы можно считать уменьшение толщины наружной изоляции и футеровки реактора изнутри, которая должна быть стойкой к воздействию повышенного коксообразования и малопористой, чтобы в нее не проникали нефтепродукты.

Реактор современной конструкции представляет собой прямоточный лифт-реактор постоянного или переменного сечения, заканчивающийся отбойными пластинками, разделительными циклонами, зоной форсированного кипящего слоя. Применяемые реакторы по конструктивному оформлению реакционной зоны могут быть лифтного типа с восходящим или нисходящим газокатализаторным потоком или работающие в режиме форсированного псевдоожиженного слоя.

Конструкции регенераторов различают по способу организации псевдоожиженного слоя, поточности контактирующих фаз, типу секционирования. Регенератор обычно имеет общий псевдоожиженный слой катализатора, регенерационное пространство секционировано гори-

зонтальными провальными или беспровальными решетками, вертикальными перегородками.

Расход катализатора — важный фактор, влияющий на экономические показатели работы установок каталитического крекинга, зависит не только от качества катализатора, но и от типа установки, и особенно — от качества перерабатываемого сырья. Обычно он составляет 0,4—0,6 кг/м^3 сырья.

В связи с утяжелением сырья процесса каталитического крекинга в последнее десятилетие появились установки с ультракоротким временем контакта, позволяющим минимально закоксовывать катализатор (процесс Millisecond (MSCC)).

Лицензиаром процесса является фирма UOP. На рис. 3.5 представлен реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга Millisecond. Сырье вводят перпендикулярно движущемуся вниз потоку катализатора. Продукты реакции и катализатор после контакта с сырьем транспортируют горизонтально в систему сепарации. Сочетание факторов быстрого разделения катализатора и паров с небольшим объемом реакционной зоны обеспечивает сокращение нежелательных вторичных реакций. В процессе значительно сокращается время контакта сырья и катализатора (до 0,1 с) вместо характерных для каталитического крекинга с лифт-реактором (2—4), что стимулирует в первичных реакциях деструкцию исходных углеводородов. Сравнительные показатели работы установок с лифт-реактором ККФ и Millisecond (MSCC) приведены ниже:

	ККФ	MSCC
Свойства сырья:		
плотность ρ^{15}, кг/см^3	916	913
коксуемость, % (мас.)	1,2	1,2
Выход продуктов, % (об.):		
ΣC_1—C_2	7,4	3,6
ΣC_3—C_4	21,5	20,4
бензин (C_5—221 °С)	50,4	57,0
легкий газойль (221—360 °С)	21,5	20,6
тяжелый газойль (>360 °С)	9,1	9,0
кокс, % (мас.)	5,8	5,5

По сравнению с традиционной установкой каталитического крекинга с лифт-реактором технология MSCC обеспечивает:

— значительное повышение выходов целевых продуктов;

— улучшение качества продуктов;

— повышение надежности и снижение эксплуатационных и капитальных затрат.

Технологические особенности нового усовершенствованного процесса каталитического крекинга катализатора следующие:

— уникальная система контактирования сырья с катализатором;

— зона реакции с ультракоротким временем контактирования;

— горячая отпарка отработанного катализатора;

— небольшой реактор с холодной стенкой и одноступенчатыми внешними циклонами.

Благодаря малому времени контактирования процесс MSCC имеет следующие преимущества:

— снижение температуры в регенераторе;

— повышение кратности циркуляции катализатора и, следовательно, улучшение выходов;

— меньшая необходимость в охлаждении катализатора;

— большая эффективность при переработке остаточного сырья.

Газы каталитического крекинга богаты тяжелыми углеводородами, среди которых преобладают изобутан и бутилены.

Одним из перспективных направлений развития процесса ККФ, учитывающих тенденцию интеграции процессов нефтепереработки и нефтехимии, является технология ККФ высокой жесткости HS-FCC, направленная на повышение выходов олефинов и высококачественного бензина.

На пропилен, получаемый в процессе ККФ, приходится 30 % его мировых ресурсов. При этом выход пропилена в процессе ККФ составляет 3—6 %, на специальных цеолитах — 8 %.

Основные элементы и технологические отличия этой технологии:

— реактор с нисходящим движением сырья и катализатора, в котором обеспечивается режим полного вытеснения без продольного перемешивания и снижается выход нежелательных побочных продуктов;

— повышенные температура (>550 °С) и соотношение катализатор/сырье (>16), позволяющие уменьшить выход сухого газа и увеличить выход пропилена;

— короткое время контакта сырья с катализатором (<0,5 с), подавляющее реакции с участием олефинов, в том числе с переносом водорода.

Высокоэффективный сепаратор продуктов помогает подавить олигомеризацию и гидрирование легких олефинов и образование кокса.

Выходы продуктов ККФ для базового процесса и двух вариантов нового процесса приведены ниже:

	ККФ	HS-FCC вариант I/вариант II
Температура реакции, °С	500	550/600
Степень превращения сырья, % (мас.)	75	87/90
Выход продуктов, % (мас.):		
этилен	0,3	0,9/2,3
пропилен	4,2	9,3/15,9
бутены	5,6	12,2/17,4
бензин	53,6	49,5/37,8
легкий циркуляционный газойль	17,6	8,8/6,6
тяжелый циркуляционный газойль	7,7	4,0/3,3
Компоненты бензина, % (об.):		
олефины	13,5	9,6/5,1
ароматика	28,0	37,0/37,0

В новом процессе выход пропилена возрастает в 2,2—3,8 раза по сравнению с обычным. При этом бензин нового процесса имеет более высокое ИОЧ (около 100) и содержит больше ароматических углеводородов.

Особенности состава тяжелых видов сырья требуют создания определенных технологических условий для их переработки в процессе каталитического крекинга. Наличие примесей в сырье вызывает отравление катализатора, поэтому крекинг остаточного сырья необходимо вести при малом времени контакта и высоких температурах для достижения высокой степени превращения сырья.

Внедрение высокоэффективных цеолитсодержащих катализаторов позволило осуществить кратковременный контакт сырья с катализатором.

Режим современных установок каталитического крекинга, перерабатывающих тяжелое остаточное сырье, отличается высокими температурами и скоростями подачи сырья, а также повышенными давлениями, т.е. увеличивается жесткость технологического режима установок.

В схемах установок каталитического крекинга свежее сырье может перерабатываться с рисайклом или без него в лифт-реакторе, который иногда заканчивается зоной с общим кипящим слоем, где в основном происходит формирование качества продуктов. Свежее сырье и рисайкл могут подаваться в разные точки реакционной зоны и, следовательно, вступать в контакт с катализатором различного уровня закоксованности и при разных температурах.

Следует отметить, что осуществление ККФ остатков связано с большими трудностями, преодоление которых стало возможным только благодаря значительным усовершенствованиям технологии этого процесса.

Наибольшие трудности при ККФ остатков вызывают высокие коксуемость и содержание металлов, главным образом никеля и ванадия, а также натрия, вызывающих отравление катализатора. Предельно допустимое содержание натрия в равновесном катализаторе зависит от природы сырья и катализатора, но, как правило, не должно превышать 1 %.

При переработке остаточного сырья с высоким содержанием тяжелых металлов для поддержания необходимого уровня равновесной активности катализатора требуется резко увеличить расход свежего катализатора, что обычно приводит к тому, что работа установок ККФ становится нерентабельной. Полагают, что остаточное сырье — мазуты с содержанием ванадия до 5 мг/кг и коксуемостью по Конрадсону ниже 5 % (мас.) — можно перерабатывать на обычных установках ККФ. При этом расход свежего катализатора увеличивается в допустимых пределах.

При переработке остатков с более высокими коксуемостью — до 10 % (мас.) и содержанием ванадия до 30 мг/кг, расход обычного катализатора становится чрезмерно большим. В этом случае для поддержания необходимого уровня активности равновесного катализатора применяют спе-

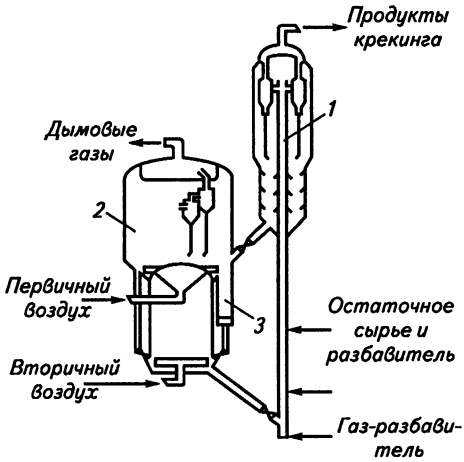


Рис. 3.11. Схема реакторно-регенераторного блока установки RCC:

1 — лифт-реактор со специальным сепарирующим устройством для быстрого отделения катализатора; *2* — двухстадийный регенератор; *3* — холодильник катализатора

циальные пассивирующие добавки к сырью, препятствующие отравлению катализатора тяжелыми металлами, или используют специальные катализаторы с повышенной устойчивостью к отравлению тяжелыми металлами, удельный расход которых в несколько раз ниже, чем обычных катализаторов ККФ.

Несмотря на все перечисленные достижения в области ККФ остатков, непосредственная переработка остатков с коксуемостью выше 10 % (мас.) и содержанием металлов более 30 мг/кг, как правило, нерентабельна без их предварительной подготовки.

Наибольшее распространение получили установки, предназначенные исключительно для переработки остаточного сырья, — RCC (фирма UOP) и R2R (IFP).

Схема реакторно-регенераторного блока установки RCC приведена на рис. 3.11. Регенерированный катализатор смешивается у основания лифт-реактора с тяжелым сырьем, которое благодаря высокоэффективной системе ввода находится в диспергированном состоянии, что способствует увеличению выхода бензина и других ценных продуктов. В лифт-реакторе происходит процесс крекинга, который завершается в сепарирующем устройстве. Далее закоксованный катализатор попадает в двухступенчатый регенератор. Двухступенчатая регенерация позволяет снизить температуру регенерации катализатора при выжиге кокса. Большая часть кокса выгорает на первой ступени регенерации. После этого частично регенерированный катализатор самотеком поступает на вторую ступень, где происходит дожиг остаточного кокса. Дымовые газы второй ступени выводятся из регенератора через его первую ступень, что позволяет более эффективно использовать кислород, подаваемый на регенерацию катализатора. Дополнительное регулирование температуры достигается также за счет использования холодильника *3* катализатора в плотной фазе. На установке с двухступенчатой регенерацией можно перерабатывать сырье с коксуемостью по Конрадсону до 10 % (мас.).

Отличительные особенности процесса: диспергирование сырья с помощью рециркулирующих легких углеводородных газов, подача этих

газов ниже точки ввода сырья для регулирования активности катализатора и пассивации отлагающихся на нем металлов; наличие двухступенчатого регенератора.

Характеристика сырья и выхода продуктов RCC приведена ниже:

Плотность, кг/м^3	907
Коксуемость, % (мас.)	0,26
Выход продуктов, % (об.):	
бензин (н.к. — 193 °С)	59,7
ΣC_3	12,4
ΣC_4	17,8
легкий газойль (193—371 °С)	7,7
ΣC_2, % (мас.)	2,6
остаток выше 371 °С	10,9
кокс, % (мас.)	4,5

Достаточно известен в США, Японии, Китае также процесс каталитического крекинга остаточного сырья R2R, разработанный Французским институтом нефти (IFP). Особенность этого процесса — наличие двух регенераторов с раздельной подачей воздуха и дымовых газов. На рис. 3.12 представлен реакторно-регенераторный блок установки R2R. Реакторная часть работает так же, как на установке RCC. Отличие — в системе работы регенератора. Закоксованный катализатор поступает сначала в регенератор первой ступени, работающий при 700 °С, где происходит частичный выжиг углерода (до 80 %) и полный выжиг водорода. В регенераторе второй ступени температура поддерживается до 900 °С при почти полном отсутствии паров воды. Здесь происходит полный выжиг кокса с катализатора. Регенератор второй ступени оборудован выносным циклоном и десорбером (зоной отдува катализатора от дымовых газов). Температура в реакторе 510 °С, время контакта сырья с катализатором 1 с. Процесс позволяет перерабатывать остаточное сырье с коксуемостью по Конрадсону до 10 % (мас.), причем содержание металлов в нем может колебаться до 50 мг/кг.

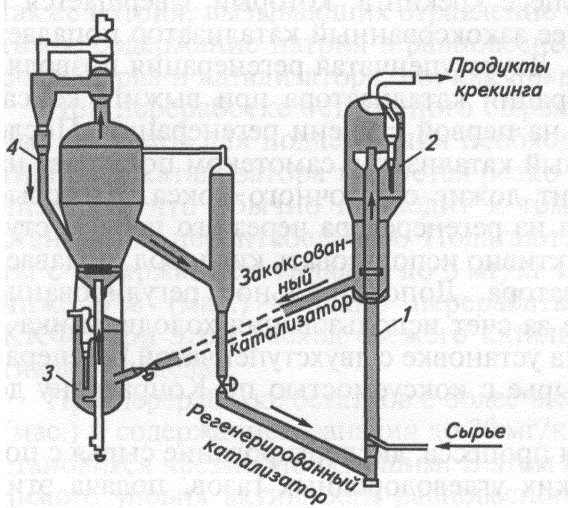


Рис. 3.12. Упрощенная схема установки R2R:

1 — лифт-реактор; *2* — бункер-сепаратор; *3* — регенератор первой ступени; *4* — регенератор второй ступени

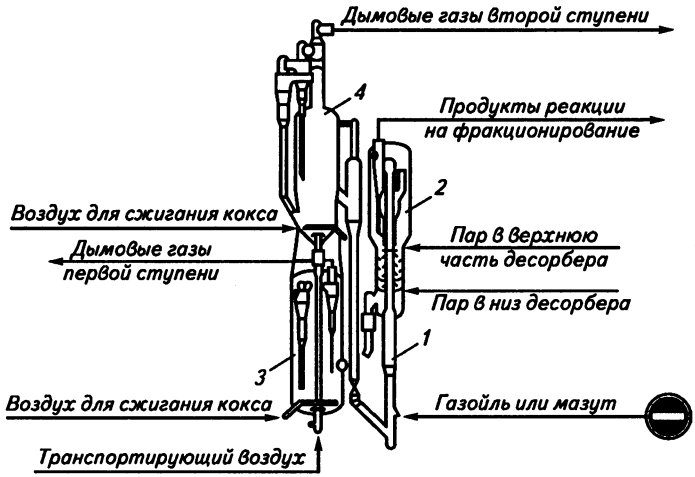


Рис. 3.13. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга по технологии фирмы «Stone and Webster»:

1 — лифт-реактор; *2* — реактор; *3* — регенератор первой ступени; *4* — регенератор второй ступени

При переработке сырья с плотностью при 15 °С 896 кг/м^3, коксуемостью по Конрадсону 6 % (мас.), содержанием металлов (Ni + V) 22,0 мг/кг выход продуктов следующий:

сухой газ + H_2S, % (мас.)	4,7
ΣC_3—C_4, % (об.)	28,4
бензин (н.к. — 220 °С), % (об.)	60,9
легкий газойль (220—343 °С), % (об.)	12,1
тяжелый газойль, % (об.)	5,7
кокс, % (мас.)	7,5

К основным преимуществам процесса относятся высокий выход бензина и улучшенный процесс регенерации, обеспечивающий глубокий выжиг кокса на катализаторе.

В промышленности широкое развитие получили установки каталитического крекинга фирмы «Stone and Webster» (40 промышленных установок в мире). Эта технология позволяет использовать остаточное сырье. На рис. 3.13 показан реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга по технологии «Stone and Webster».

Технология сравнима с технологией системы R2R. Различаются узлы ввода сырья, вывода из лифт-реактора, конструкции регенераторов первой и второй ступени. При плотности сырья 910 кг/м^3 (15 °С), коксуемости по Рамсботтому 4,4 % (мас.), содержании серы 0,75 % (мас.), температуре в лифт-реакторе 520 °С, в регенераторах I и II ступени 650 и 720 °С выход продуктов будет следующий:

сухой газ, % (мас.)	3,8
ΣC_3—C_4, % (об.)	26,6
бензин, % (об.)	61,5
легкий газойль, % (об.)	16,6
декантат, % (об.)	5,6
кокс, % (мас.)	7,1

Подводя итоги, следует отметить.

1. Каталитический крекинг — один из основных процессов современной нефтепереработки, обеспечивает высокую степень переработки остаточного сырья и вносит основной вклад в высокооктановый бензиновый фонд и фонд пропилена — важнейшего сырья нефтехимии.

2. Основной тенденцией развития каталитического крекинга следует считать переработку все более тяжелого остаточного сырья с получением большего количества как высокооктанового бензина, так и пропилена. Это придает процессу больше гибкости — появляется возможность работать по топливному или нефтехимическому вариантам.

3.1.6. Продукты каталитического крекинга

В процессе каталитического крекинга образуется углеводородный газ, жидкий продукт и кокс, отлагающийся на поверхности катализатора. В газе преобладают тяжелые углеводороды, в основном C_4, среди которых много изобутана и бутиленов. Приблизительный состав газа представлен ниже, % (мас.):

Водород	0,1
Метан	3,4
Этилен	4,5
Этан	2,8
Пропилен	23,8
Пропан	10,7
н-Бутилен	15,9
н-Бутан	5,8
Изобутан	25,2
Изобутилен	7,8
Итого	100,0

Наиболее важен выход пропилена — сырья для процессов нефтехимии, изобутана бутиленов и пропилена для алкилирования с целью получения высокооктанового компонента.

Легкий газойль каталитического крекинга богат ароматическими углеводородами, поэтому использовать его в качестве дизельного топлива без предварительного глубокого гидрирования затруднительно. Без предварительного облагораживания его можно использовать только в качестве печного или котельного топлива.

Тяжелый газойль также богат ароматическими углеводородами и представляет ценное сырье для получения техуглерода и для установок замедленного коксования. Кроме того, он может быть использован для получе-

ния электродного кокса. Кокс в процессе регенерации выжигается с поверхности катализатора и не может являться товарной продукцией.

Рассмотрим главный продукт процесса — бензин каталитического крекинга (C_5 — 205 °С). Бензин содержит большое количество непредельных, до 35 % (мас.), и ароматических, до 25 % (мас.), углеводородов. Октановое число колеблется от 89 до 94 (ИОЧ) или 80—95 (МОЧ).

Улучшения октановых характеристик достигают выбором катализатора и ужесточением режима работы установок. Это сопровождается приростом выхода легких олефинов C_3—C_4, что благоприятно для увеличения ресурсов сырья алкилирования и получения высокооктановых оксигеноносителей. Однако, когда при жестких режимах крекируют тяжелое сырье, это приводит к образованию диеновых углеводородов во фракциях C_4—C_5. Диены отрицательно влияют на процесс алкилирования: увеличивают расход кислоты, снижают выход и качество алкилата.

Меры по ужесточению режима крекирования, подбору сырья и катализатора позволяют несколько улучшить (на 2—4 пункта) октановую характеристику по исследовательскому методу. Однако при этом в связи с ростом содержания олефинов в массе бензина увеличивается разность между ИОЧ и МОЧ и октановый индекс компонента в целом улучшается незначительно (на 1,0—2,5 пункта).

Поэтому для облагораживания компонента бензина ККФ необходимо применять дополнительные технологические меры.

Для экологически чистых (реформулированных) бензинов необходимо ограничивать содержание легких олефинов, являющихся активными стимуляторами образования тропосферного озона. На некоторых предприятиях проводят депентанизацию бензина ККФ C_5 — 180 °С с целью последующего получения высокоактивного компонента МТАЭ.

Третичные гексены и гептены бензина ККФ можно превратить в высокооктановые эфиры метанола. Если этерифицировать легкий бензин ККФ, а не только фракцию C_5, выработка эфиров возрастает примерно на 60—80 %. На установках ККФ разделением бензина можно получить легкий бензин фракции C_5—100 °С, пригодный для этерификации. В результате этерификации легкого бензина ККФ его октановый индекс повышается на 2—3 пункта и значительно, на 25—35 %, уменьшается содержание в бензине олефинов. Технологически целесообразно оставить эфиры в бензине ККФ как компоненты товарного бензина. С учетом освоенного в мировой практике процесса каталитической дистилляции (КД) целесообразно сочетать в едином аппарате селективное гидрирование диенов и разделение бензина ККФ на легкий и тяжелый, применяя реактор-колонну. Легкий продукт — отгон из реактора-колонны КД (метанол, содержащий фракцию C_4, и немного C_5) — на тех заводах, где работают блоки МТБЭ и алкилирования, можно подавать в секцию выделения метанола на установку МТБЭ с последующим использованием углеводородов C_4 в процессе алкилирования. Кроме того, поскольку при этерификации легкого бензина конверсия

метанола происходит на 99 % и количество остаточного метанола с фракцией C_4 весьма мало, отгон этерификации может быть добавлен непосредственно в модифицированный бензин ККФ.

Наряду с возможностями «облагораживания» самого бензина ККФ важное значение для увеличения ресурсов реформулированных товарных бензинов приобретает пропилен газа ККФ. Вырабатываемый в увеличенном объеме при жестких режимах ККФ на новых катализаторах пропилен на заводах, не производящих полипропилен, целесообразно использовать для организации производства диизопропилового эфира (ДИПЭ).

ДИПЭ обладает свойствами, конкурентными с МТБЭ и МТАЭ. Содержит 15,7 % кислорода (МТБЭ—18,2 %, МТАЭ—15,7 %), обладает высоким октановым числом — 98 по моторному методу и 112 по исследовательскому, октановый индекс 105 (у МТБЭ—108, у МТАЭ—104), имеет теплоту сгорания 9400 ккал/кг, температуру кипения 68 °С и выше, давление насыщенных паров по Рейду 0,03 МПа (у МТБЭ—упругость по Рейду 0,06 МПа).

В мировой практике активно ведутся разработки процессов получения ДИПЭ из пропилена. Проектируемая установка ДИПЭ компании Mobil включает секцию подготовки сырья, реакторный блок и блок выделения готового продукта. Реакторный блок состоит из двух реакционных ступеней — гидратации пропилена до изопропанола и этерификации изопропанола дополнительным количеством пропилена до ДИПЭ. Таким образом, сырьем весьма ценного для современных бензинов компонента служат только пропилен и вода, т.е. для его получения на НПЗ не требуется привозных реагентов.

Фирма UOP в своей последней разработке процесса производства ДИПЭ применила высокоактивный твердый катализатор с селективностью по целевому продукту более 98 %. Процесс протекает при меньших температурах, а катализатор служит в 2—2,5 раза дольше, чем в других разработках процесса.

Приведенные затраты не выше, чем для установок МТБЭ соответствующей мощности. Это весьма важные достижения, поскольку единственным недостатком в проектах процесса ДИПЭ ранее считались более высокие, чем на МТБЭ, капитальные затраты на строительство промышленных установок.

В целом технический прогресс в технологии ККФ позволяет существенно увеличить выход легких олефинов C_3—C_7 и вырабатывать меньше тяжелых фракций бензина, обогащенных ароматическими углеводородами. При эффективном использовании этих возможностей суммарный эффект «облагораживания» бензинов ККФ (включая ДИПЭ + МТБЭ + алкилат + этерификат C_5—C_7) — значительно возрастает.

Принципиальная блок-схема обеспечения такого суммарного эффекта для технологических систем с каталитическим крекингом показана на рис. 3.14.

В зависимости от конкретных условий НПЗ, имеющих в своем составе процесс каталитического крекинга, этот суммарный эффект на каждом

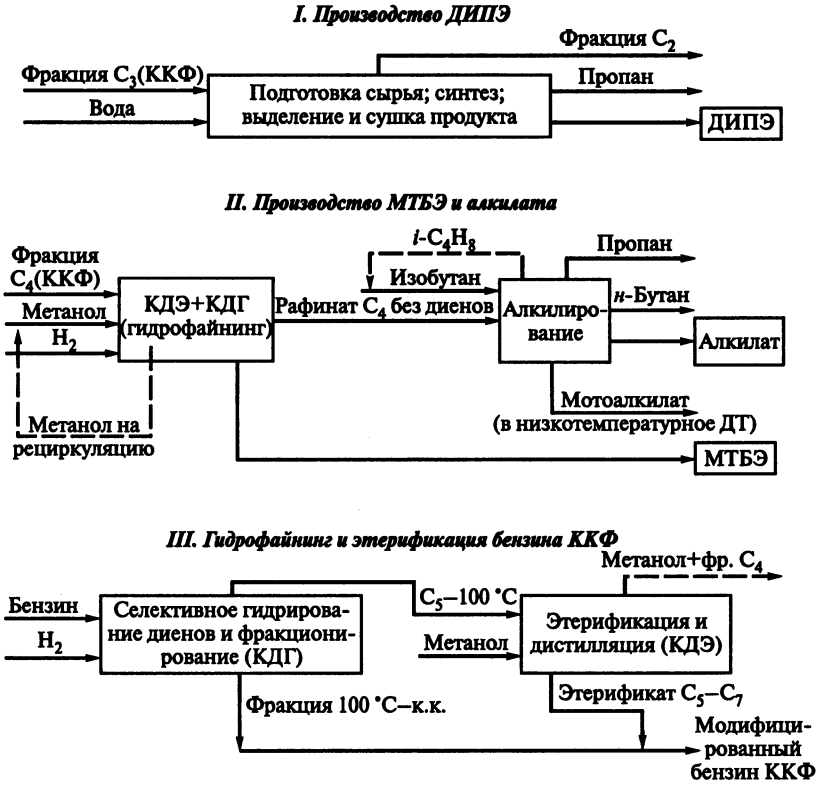


Рис. 3.14. Блок-схемы «облагораживания» бензинов ККФ

предприятии определится в конечном итоге по приросту выпуска и изменению ассортимента товарных автобензинов. В среднем же для сопряженных мощностей получения целевых продуктов, указанных на схеме, производство компонентов автобензина увеличивается на 25 % от массы бензина каталитического крекинга. Суммарный октановый индекс получаемых на базе каталитического крекинга компонентов возрастает на 7,5—8,5 пунктов при существенном снижении содержания олефинов в бензине.

3.2. Каталитический риформинг

Каталитический риформинг — один из самых распространенных и крупнотоннажных процессов нефтепереработки для производства из прямогонной бензиновой фракции высокоароматичных дистиллятов, используемых в качестве высокооктанового компонента или для выделения из них индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов.

Важное достоинство процесса — образование дешевого водородсодержащего газа, необходимого для гидрогенизационных процессов.

Прямогонные бензиновые фракции, содержание которых в нефти составляет обычно 15—20 % (мас.), имеют из-за своего химического состава низкую детонационную стойкость (МОЧ~50 и ИОЧ~55).

Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60—70 % парафиновых углеводородов, около 10 % ароматических и около 30 % нафтеновых. Продукт же процесса — риформат имеет высокую детонационную стойкость (МОЧ = 80—90 и ИОЧ = 90—100) в результате протекания целого ряда химических реакций (основная из которых — дегидроциклизация углеводородов), приводящих к изменению его химического состава.

Типичное изменение группового химического состава бензина при риформинге приведено ниже, % (об.).

	Сырье	*Продукт*
Содержание углеводородов:		
парафиновых	50	35
олефиновых	0	0
нафтеновых	40	10
ароматических	10	55

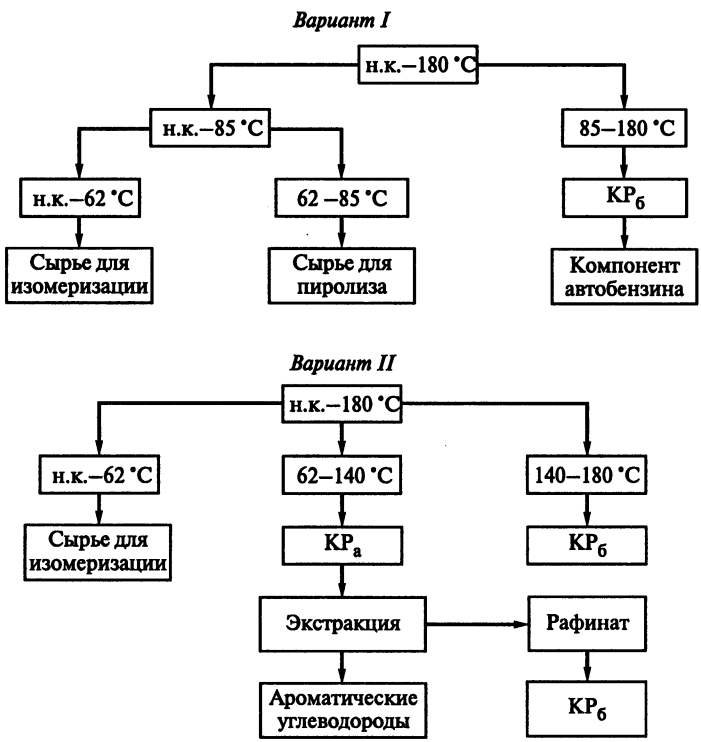


Рис. 3.15. Варианты риформинга с целью производства высокооктанового компонента бензина (I) и ароматических углеводородов (II)

На рис. 3.15 представлено два варианта риформинга. Первый вариант — производство высокооктанового компонента бензина ($КР_б$), и второй вариант — получение ароматических углеводородов ($КР_а$). Основное отличие этих схем — в риформировании различных бензиновых фракций. В случае второго варианта риформингу подвергается бензиновая фракция 62—140 °С, так как в риформате этой фракции сконцентрировано наибольшее количество бензола, толуола и ксилолов — основных ароматических углеводородов, имеющих промышленное значение. Эти ароматические углеводороды выделяются из риформата экстракцией.

3.2.1. Химизм и термодинамика процесса

Реакции, протекающие в процессе риформинга, приводящие к образованию ароматических углеводородов (АрУ), представлены на рис. 3.16.

Главные реакции — это дегидрирование нафтенов и дегидроциклизация *н*-алканов, а остальные реакции — побочные (изомеризация, гидрокрекинг, гидрирование). Побочной и вредной считается реакция уплотнения с образованием кокса. Для ее подавления используется повышенное давление водорода.

Образующиеся ароматические углеводороды подвергаются изомеризации, деалкилированию и диспропорционированию.

В условиях каталитического риформинга наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительно этой реакции скорость ароматизации из пятичленных нафтенов примерно на порядок ниже. Наиболее медленной из реакций ароматизации является дегидроциклизация парафинов, скорость которой (на два порядка ниже) лимитируется наиболее медленной стадией циклизации.

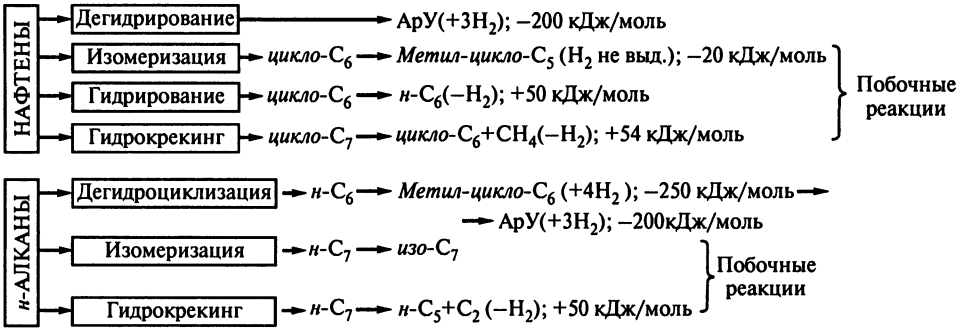


Рис. 3.16. Реакции, протекающие в процессе риформинга

Превращения нафтеновых и парафиновых углеводородов в ароматические — обратимые реакции, протекающие с увеличением объема и поглощением теплоты. Следовательно, по правилу Ле Шателье —Брауна равновесная глубина ароматизации увеличивается с ростом температуры и понижением парциального давления водорода. Однако промышленные процессы риформинга вынужденно осуществляют либо при повышенных давлениях с целью подавления реакций коксообразования (при этом снижение равновесной глубины ароматизации компенсируют повышением температуры), либо с непрерывной регенерацией катализатора при пониженных давлениях.

Тепловой эффект процесса — отрицательный. Его величина в основном определяется содержанием нафтеновых углеводородов в сырье и составляет 250—630 кДж/кг.

3.2.2. Катализаторы риформинга

Величина мощностей каталитического риформирования бензинов, в том числе на производство ароматических углеводородов, на нефтеперерабатывающих предприятиях России составляла более 30 млн т переработки сырья.

Общее количество установок риформинга на НПЗ России более 50. Общая потребность в катализаторах всех установок оценивается в 2800 т. В среднем замена катализаторов риформинга происходит один раз в восемь лет, соответственно среднегодовая потребность равна 350 т катализаторов риформинга. Принимая во внимание колебания в объемах перезагрузки установок риформинга катализатором по годам и предложения об увеличении использования их мощностей, можно оценить емкость рынка катализаторов риформинга России в ближайшие годы в пределах 350—540 т, что соответствует объему продаж на сумму 845—1300 млн р. (с учетом драгоценных металлов).

Катализаторы, применяемые в процессе риформинга, должны выполнять две основные функции: дегидрирующую-гидрирующую и кислотную.

Дегидрирующую-гидрирующую функцию в катализаторе обычно выполняют металлы VIII группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (платина, палладий, никель). Наибольшие дегидрирующие свойства у платинового компонента. Его функция — ускорение реакций дегидрирования и гидрирования, что способствует образованию ароматических углеводородов, непрерывному гидрированию и частичному удалению промежуточных продуктов реакций, ведущих к коксообразованию. Содержание платины в катализаторе обычно составляет 0,3—0,6 % (мас.). При меньшем содержании платины уменьшается устойчивость катализатора против ядов, при большем обнару-

живается тенденция к усилению реакций деметилирования, а также реакций, ведущих к раскрытию кольца нафтеновых углеводородов. Другим фактором, лимитирующим содержание платины в катализаторе, является его дороговизна.

Активность катализатора, обусловленную платиной, можно регулировать подбором ее концентрации и уменьшением содержания ядов в сырье (гидроочисткой перед риформингом), а также подбором степени диспергирования платины в носителе.

Кислотной функцией обладает носитель катализатора — оксид алюминия. Кислотными свойствами катализатора определяется его крекирующая и изомеризующая активность. Эти свойства особенно важны при переработке сырья с большим содержанием парафиновых углеводородов (инициировании реакций гидрокрекинга и изомеризации парафинов, а также гидроизомеризации пятичленных нафтенов в шестичленные, что при последующем их дегидрировании приводит к образованию ароматических углеводородов). Для усиления кислотной функции катализатора в его состав вводят галоген. В последнее время с этой целью чаще применяют хлор, раньше (изредка и сейчас) — фтор, который также стабилизирует высокую дисперсность платины, образуя комплексы с ней и оксидом алюминия. Преимущество хлора в том, что он в меньшей мере способствует реакциям крекинга (это особенно важно в условиях жесткого режима). Содержание хлора составляет 0,4—2,0 % (мас.). Потери катализатором хлора при его окислительной регенерации восполняются периодической или непрерывной подачей хлора с дозировкой 1—5 мг/кг сырья.

Кислотность катализатора имеет очень большое значение для достижения определенной глубины превращения сырья и получения продукта с необходимым октановым числом при заданных длительности пребывания и температуре в реакционной зоне.

Катализаторы, сочетающие обе функции (и дегидрирующую, и кислотную), называются бифункциональными. На таких катализаторах осуществляются также реакции дегидроциклизации, особенно необходимые при переработке сырья с высоким содержанием парафиновых углеводородов. Надо иметь в виду, что обе функции катализатора способствуют также протеканию нежелательных побочных реакций полимеризации и коксообразования; последняя наблюдается при повышении температуры и особенно при снижении давления в системе. Поэтому для достижения оптимальных результатов переработки того или иного сырья при выбранных условиях процесса необходимо найти оптимальное сочетание свойств бифункционального катализатора и условий восстановления этих свойств в самом процессе риформинга.

Основными критериями для оценки катализаторов служат: объемная скорость подачи сырья, выход стабильного риформата (катализата), октановое число продукта или выход ароматических углеводородов,

содержание легких фракций в риформате, выход и состав газа, срок службы катализатора.

Один из эффективных способов повышения активности, селективности и стабильности катализаторов — введение в них специальных элементов — *промоторов*, обеспечивающих этот эффект.

Используемые для промотирования металлы можно разделить на две группы: 1) металлы VIII группы: рений и иридий, известные как катализаторы гидрогенизации и гидрогенолиза; 2) металлы, практически неактивные в реакциях риформинга, такие, как германий, олово и свинец (IV группа), галий, индий и редкоземельные элементы (III группа) и кадмий (из II группы). Но эти промоторы могут стабилизировать высокую дисперсность платины.

К биметаллическим катализаторам относятся платино-рениевые и платино-иридиевые, содержащие 0,3—0,4 % (мас.) платины и примерно столько же рения и иридия. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав, точнее, кластер типа Pt-Re-Re-Pt-, который препятствует рекристаллизации — укрупнению кристаллов платины при длительной эксплуатации процесса.

Применение биметаллических катализаторов позволило снизить давление риформинга (от 3,5 до 2—1,5 МПа) и увеличить выход бензина примерно на 6 %.

Успешная эксплуатация биметаллических катализаторов возможна лишь при выполнении определенных условий:

— содержание серы в сырье риформинга не должно превышать 10^{-4} % (мас.), что требует глубокого гидрооблагораживания сырья в блоке предварительной гидроочистки;

— содержание влаги в циркулирующем газе не должно быть больше 10^{-3} % (мол.);

— при пуске установки на свежем и регенерированном катализаторе необходимо использование в качестве инертного газа чистого азота (полученного, например, ректификацией жидкого воздуха);

— для восстановления катализатора предпочтительно использование электролитического водорода.

Характеристики некоторых используемых в промышленности катализаторов риформинга приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Сравнительные характеристики разрабатываемых катализаторов риформинга

Показатели	ПР-51 (Россия)	REF-23 (Россия)	R-86 (США)	RG-682 (Франция)
Давление в реакторе последней ступени, МПа	1,3—1,5	2,0—2,5	1,3—1,5	1,3—1,5
Выход, % (мас.):				
стабильного катализата C_3+	85—87	84—85	82—84	83—85
ароматических углеводородов	58—60	54—55	56—57	57—58
водорода	2,5—2,9	2,0	2,0—2,4	2,2—2,6

Продолжение

Показатели	ПР-51 (Россия)	REF-23 (Россия)	R-86 (США)	RG-682 (Франция)
ИОЧ стабильного катализата, пункты	98—100	95—98	98—100	98—100
Содержание в катализате, % (мас.):				
ароматических углеводородов	67—70	63—67	67—70	67—70
в том числе бензола, не более	1,0	1,5	2,0	1,5
Содержание, % (мас.):				
Pt	0,23	0,25	0,25	0,30
Re	0,30	0,40	0,40	0,40
Удельная поверхность, $м^2/г$	250	250	180	210
Объем пор, $см^3/г$	0,65	0,8	0,38	0,61
Диаметр, мм	1,6	1,8	1,6	1,6
Насыпная плотность, $кг/м^3$	680	700	730	690

Эксплуатируемые в настоящее время процессы риформинга по технологическим особенностям регенерации катализатора разделяют на два типа:

1) *полурегенеративные* — стационарный слой катализатора с периодической его регенерацией и длительными межрегенерационными циклами;

2) *регенеративные* — движущийся слой катализатора и его непрерывная регенерация.

Платина на катализаторе риформинга не только ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, но и замедляет образование кокса на его поверхности. Обусловливается это тем, что адсорбированный на платине водород сначала диссоциирует, затем активный (атомарный) водород диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, ответственным за образование коксовых отложений. Коксогены гидрируются и десорбируются с поверхности. В этой связи скорость образования кокса при прочих равных условиях симбатно зависит от давления водорода. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах риформинга определяется необходимостью прежде всего поддерживать их поверхность в «чистом» виде, а не только с целью образования достаточного числа активных металлических центров на поверхности носителя.

3.2.3. Сырье

Качество сырья риформинга определяется фракционным и химическим составом.

Фракционный состав сырья выбирается в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводится с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие

углеводороды C_6 (62—85 °С), C_7 (85—105 °С) и C_8 (105—140 °С). Если риформинг проводится с целью получения высокооктанового бензина, то сырьем обычно служит фракция 85—180 °С, соответствующая углеводородам C_7—C_{10}.

С увеличением молекулярной массы фракции и, следовательно, ее температуры кипения выход риформата постепенно возрастает, что особенно заметно при жестких условиях процесса (495 °С). Только при риформинге фракций 120—140 °С и 140—180 °С выход риформата практически одинаков. Аналогична зависимость выхода ароматических углеводородов и октанового числа риформата от фракционного состава и молекулярной массы фракции.

Фракционный состав сырья риформата оказывает также существенное влияние на закоксовывание катализатора.

При риформинге головных фракций бензина, выкипающих до 85 °С, образуются бензол и преимущественно продукты гидрокрекинга.

Известно, что температура кипения ароматических углеводородов на 10—15 °С выше, чем соответствующих им по числу углеродных атомов парафинов и нафтенов. Поэтому, хотя концевые фракции бензина ароматизируются легче и глубже, температура конца кипения сырья риформинга должна быть соответственно ниже.

Кривая содержания кокса на катализаторе при риформинге парафинов проходит через минимум для *н*-гептана. С уменьшением числа углеродных атомов до C_5 коксообразование увеличивается, а с ростом числа атомов углерода более 7 вначале повышается слабо, а начиная с C_{10} — более интенсивно. При риформинге ароматических углеводородов, наиболее коксогенных компонентов, с ростом числа атомов углерода содержание кокса непрерывно растет. В случае нафтенов наибольшее содержание кокса наблюдается при риформинге циклопентана и метилциклопентана. Наиболее низкой коксогенностью характеризуются шестичленные нафтены в связи с легкостью их дегидрирования до бензола и его гомологов.

Важное значение в процессах риформинга имеет химический состав сырья. Как правило, с увеличением содержания суммы нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье выход риформата и водорода возрастают.

Сернистые соединения в сырье риформинга оказывают чрезвычайно сильное дезактивирующее действие на катализатор. Для биметаллических катализаторов их содержание не должно превышать 10^{-4} % (мас). В этой связи на всех установках риформинга существует блок гидроочистки сырья.

Содержание азота (особенно в виде азотистых оснований), разрушающего кислотные центры катализатора риформинга, ограничено $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (мас.). Регламентировано также содержание влаги (не выше $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ % (мас.), которая способствует образованию галогеноводородных кислот, вымывая галогены из состава катализатора.

3.2.4. Параметры процесса

В процессе каталитического риформинга важную роль играют температура, давление и объемная скорость подачи сырья. Влияние этих параметров принципиально то же, что и при каталитическом крекинге, но особое значение имеет выбор рабочего давления, так как оно в значительной мере определяет технологию и результаты процесса. При установлении технологических параметров надо учитывать и свойства применяемого катализатора, а также химизм процесса. Особенностью каталитического риформинга можно считать сопровождение реакций дегидрирования нафтенов интенсивным поглощением теплоты. Так, для парафинистого сырья отрицательный тепловой эффект составляет 295—364, для нафтенового — 410—670 кДж/кг сырья. Поэтому катализатор размещают в нескольких реакторах и между ними подогревают газосырьевую смесь в секциях печи. В первых по ходу сырья реакторах поглощение теплоты наивысшее, так как содержание нафтенов наивысшее, в последнем реакторе в основном протекают реакции гидрокрекинга. Целесообразно повышать температуру от первого реактора к последнему: в результате снижается роль реакции гидрокрекинга в первых реакторах. Кроме того, общая глубина ароматизации зависит от правильного распределения катализатора между реакторами. Соотношение это обычно составляет 1 : (2—3): (4—6); чем больше парафиновых углеводородов в сырье, тем больше катализатора приходится размещать в последнем реакторе.

Рассмотрим более подробно влияние давления, температуры и других факторов на результаты каталитического риформинга.

Влияние давления. Повышение давления препятствует быстрому отравлению катализатора; частично это происходит вследствие того, что закоксовывание катализатора и чувствительность к отравлению вредными примесями с повышением давления значительно уменьшаются. Однако при этом снижается термодинамически возможный выход ароматических углеводородов и увеличивается скорость реакций гидрокрекинга и деалкилирования. В результате уменьшается выход водорода, жидких продуктов процесса и содержание в них ароматических углеводородов; одновременно повышается выход газов.

Снижение рабочего давления, а следовательно, и парциального давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации в сторону ароматических углеводородов и способствует увеличению скорости их образования.

Со снижением давления не только повышается выход ароматических углеводородов, но и снижается выход газообразных углеводородов, увеличивая таким образом селективность каталитического риформинга. Эта закономерность сохраняется и при риформинге более широких фракций для получения бензина с высоким октановым числом.

Однако при снижении давления резко увеличивается скорость закоксовывания катализатора, а следовательно, сокращается рабочий

цикл установки, поэтому для промышленной реализации процесса при пониженном давлении с межрегенерационным периодом 6—9 мес нужны усовершенствованные платиновые катализаторы риформинга — би- или полиметаллические. Применение биметаллических катализаторов, в первую очередь платинорениевых, медленнее закоксовывающихся и хорошо регенерирующихся, позволило проводить процесс под давлением 1,5—2 МПа с периодической регенерацией, а также снизить соотношение водород : сырье, определяющее парциальное давление водорода.

Таким образом, снижение давления позволяет при меньших температурах получать более высокие выходы катализата и водорода, а также увеличить содержание водорода в циркулирующем газе. Проведение риформинга на биметаллическом катализаторе при 1,5 МПа по сравнению с платиновым катализатором АП-64 при 3,5 МПа позволило снизить температуру риформинга на 20 °С, повысить выход катализата на 9 и водорода на 1 % (мас.) и одновременно увеличить концентрацию водорода в циркулирующем в системе газе почти на 11 % (об.).

Влияние температуры. С повышением температуры в процессе каталитического риформинга при прочих равных условиях уменьшаются выход стабильного катализата и содержание водорода в циркулирующем водородсодержащем газе, повышаются содержание ароматических углеводородов в катализате и его октановое число, а также отложение кокса на катализаторе. Кроме того, возрастает выход более легких углеводородов — пропана, бутана и изобутана (очевидно, вследствие усиления реакций гидрокрекинга углеводородов, как содержащихся в сырье, так и вновь образующихся в процессе риформинга).

Однако с повышением температуры увеличивается и закоксовывание катализатора. Таким образом, температуру каталитического риформинга следует подбирать в сочетании с другими параметрами процесса; необходимо также обращать внимание на качество сырья и катализатора.

Объемная скорость подачи сырья. Этот показатель можно повысить, увеличив расход свежего сырья или уменьшив загрузку катализатора в реакторы. В результате уменьшается длительность контакта реагирующих и промежуточных продуктов с катализатором. С повышением объемной скорости увеличиваются выход стабильного продукта и содержание водорода в циркулирующем газе, снижается выход водорода, легких углеводородов и, что особенно важно, ароматических углеводородов. Таким образом, с повышением объемной скорости ресурсы ароматических углеводородов при каталитическом риформинге снижаются, а выход бензина, хотя и увеличивается, но октановое число его становится меньше; давление насыщенных паров бензина и содержание в нем ароматических углеводородов и фракций, выкипающих до 100 °С, также уменьшается.

С увеличением объемной скорости преобладающую роль в процессе начинают играть реакции, протекающие быстрее: дегидрирования на-

фтеновых углеводородов, гидрокрекинга тяжелых парафиновых углеводородов и изомеризации углеводородов C_4 и C_5. Роль реакций, требующих большого времени (дегидроциклизации, деалкилирования и гидрокрекинга легких углеводородов), снижается. Обычно можно выбрать такую объемную скорость, чтобы проводить процесс в определенном интервале давления и температуры и с заранее подобранной глубиной превращения сырья, не прибегая к частой регенерации катализатора.

Соотношение циркулирующего водородсодержащего газа и сырья можно регулировать в широких пределах. Нижний предел определяется минимально допустимым количеством газа, подаваемого для поддержания заданного парциального давления водорода; верхний — мощностью газокомпрессорного оборудования. Увеличение соотношения водородсодержащий газ : сырье проявляется в двух противоположных направлениях. С одной стороны, повышение парциального давления водорода подавляет реакции дегидрирования, но, с другой стороны, увеличение количества газа, циркулирующего через реактор, уменьшает падение в нем температуры; в результате средняя температура катализатора и скорость протекания реакций увеличиваются. Влияние второго фактора повышения температуры катализатора преобладает.

Установлено, что на активность би- и полиметаллического катализатора влияет и степень очистки водородсодержащего газа. При тщательной его очистке выход ароматических углеводородов только на 4—5 % ниже, чем при использовании электролитического водорода. При применении же неочищенного газа потери ароматических углеводородов достигают при 475 и 515 °С соответственно 16 и 19 %.

Жесткость процесса обычно оценивают по значению октанового числа: чем оно выше, тем жестче режим.

Из рассмотренных факторов наибольшее влияние на результаты риформинга оказывают давление и температура. Влияние остальных факторов меньше, однако и их надо учитывать. В процессе работы, даже при выдерживании заданного режима и переработке сырья постоянного состава, активность катализатора постепенно снижается. Поэтому для получения продуктов нужного качества в намеченных количествах приходится по мере снижения активности катализатора вначале повышать температуру в реакторах, а затем проводить регенерацию катализатора.

3.2.5. Промышленные установки риформинга

Каталитический риформинг в России осуществляется в основном на установках со стационарным слоем катализатора мощностью 300, 600 и 1000 тыс. т/год.

На нефтеперерабатывающих заводах США в основном работают установки риформинга по лицензиям четырех компаний: UOP, «Engelgard», «Shevron» и IFP.

РИФОРМИНГ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОБЕНЗИНОВ

За рубежом риформинг также является одним из ведущих процессов нефтепереработки по производству высокооктановых компонентов автобензинов. Доля процесса риформинга в объеме переработки нефти на НПЗ мира составляет в среднем 14 %. Товарные бензины, выпускаемые в США, содержат в среднем 35 % риформата, в странах Западной Европы — около 50 %.

Принципиальная схема установки риформинга (рис. 3.17) включает 4 блока:

— блок гидроочистки сырья — бензиновых фракций (до содержания серы не более 1 мг/кг, блок описан в разделе, посвященном гидроочистке, с. 176);

— нагревательно-реакторный блок;

— блок сепарации продуктовой смеси;

— блок стабилизации риформата.

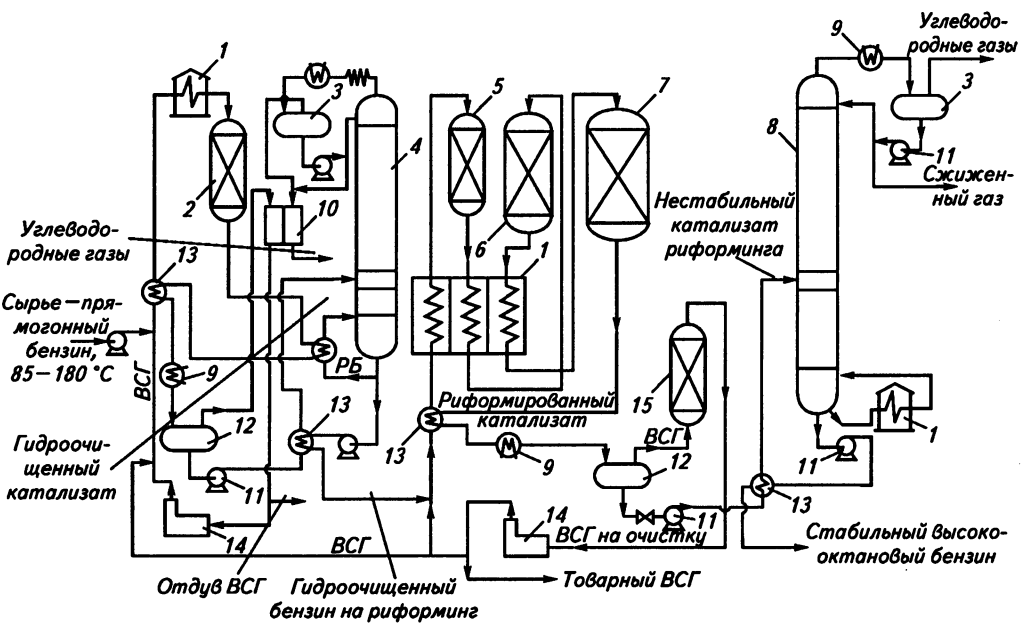


Рис. 3.17. Принципиальная схема установки каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина на стационарном катализаторе:

1 — трубчатая печь; *2* — реактор гидроочистки; *3* — сепарационная емкость колонны; *4, 8* — ректификационная колонна; *5–7* — реактор риформинга; *9* — холодильник; *10* — секция очистки газа; *11* — насос; *12* — сепаратор высокого давления; *13* — теплообменник; *14* — компрессор; *15* — абсорбер

Стабилизированное в колонне *4* гидроочищенное сырье в смеси с водородсодержащим газом поступает в нагревательно-реакторный блок риформинга. С целью обеспечения равной конверсии по реакторам и уменьшения количества наиболее дезактивированного катализатора три реактора загружаются катализатором в соотношении 1 : 2 : 4.

Перед каждым реактором сырье нагревается в одной из секций трехсекционной печи *1* из-за суммарного эндотермического эффекта протекающих реакций.

Температура в реакторах составляет 490—510 °С (повышается от реактора к реактору). По мере закоксовывания катализатора приходится постепенно увеличивать температуру, чтобы поддерживать конверсию на прежнем уровне.

Давление для основных реакций дегидрирования и дегидроциклизации чем ниже, тем лучше (селективнее процесс). Повышенное давление используется для подавления реакций полимеризации и конденсации (коксования). Как уже отмечалось, для биметаллических катализаторов давление ниже (1,8—2,0 МПа), чем для используемых ранее платиновых катализаторов (3,0—3,5 МПа).

Объемная скорость подачи сырья составляет 1,3—2,0 $ч^{-1}$, т.е. 1 $м^3$ сырья на 1 $м^3$ катализатора в час, считая на всю загрузку катализатора.

Кратность циркуляции ВСГ поддерживается на уровне 6—10 моль/моль сырья (900—1500 $м^3$ ВСГ на 1 $м^3$ сырья). Такая большая кратность нужна для того, чтобы поддерживать в системе высокое парциальное давление водорода и тем самым подавлять побочные реакции уплотнения.

Установка рассчитана на работу на бензине из легкой нефти при среднем давлении в реакционной секции 2,6 МПа и получении риформинг-бензина с ИОЧ 97. Рабочий цикл установки составлял 12 мес между двумя регенерациями катализатора.

Исследование возможности повышения ИОЧ бензина только за счет увеличения температуры реакции показало, что повышение температуры при постоянных расходе, рабочем давлении и степени рециркуляции увеличивает ИОЧ с 97 до 100 пунктов, однако приводит к потере выхода фракции C_9 и выше и уменьшению продолжительности цикла на 50 %, а следовательно, к снижению экономических показателей процесса.

Сравнительные данные процесса при разных температурах приведены ниже:

	До повышения температуры	*После повышения температуры*
ИОЧ бензина	97	100
Среднее давление в реакционной секции, МПа	2,6	2,6
Продолжительность цикла, мес	12	6
Выход, % (мас.):		
H_2	1,6	1,7
C_5 и выше	78,6	76,3

Средняя мощность зарубежных установок риформинга 1,0—2,0 млн т/год, имеются установки единичной мощности 2,7 млн т/год. На зарубежных установках используются в основном би- и полиметаллические катализаторы. Как и в России, преобладающий тип технологии — полурегенеративный. Однако все большее распространение получает технологическая схема с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией фирм UOP и IFP. Высокая селективность используемых биметаллических катализаторов и их непрерывная регенерация позволяют проводить процесс в жестком режиме при избыточном давлении в реакторе порядка 0,8—0,9 МПа, что способствует увеличению до 82 % выхода риформата с октановым числом 100 по исследовательскому методу.

Технология UOP получила название «CCR-платформинг» — риформинг с непрерывной регенерацией платинового катализатора. Эти установки более экономичны при снижении рабочего давления с одновременным повышением глубины превращения сырья (рис. 3.18).

Три реактора (*1, 2, 3*) расположены друг над другом и связаны между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает из реактора в реактор под действием силы тяжести. Из третьего реактора через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель пневмотранспорта и азотом подается в бункер-накопитель регенератора *4*.

Регенератор представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны. В верхней

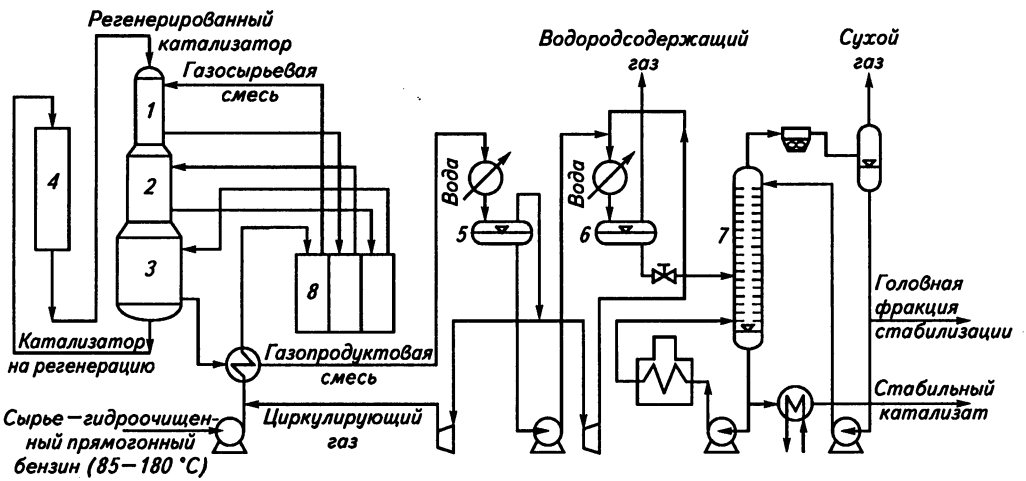


Рис. 3.18. Технологическая схема установки риформинга UOP с движущимся слоем катализатора (CCR-платформинг):

1, 2, 3 — реакторы; *4* — регенератор катализатора; *5, 6* — сепараторы высокого и низкого давления; *7* — стабилизационная колонна; *8* — многосекционная печь

при мольном содержании кислорода не менее 1 % производится выжиг кокса, в среднем при содержании кислорода 10—20 % и подаче хлорорганических соединений — окислительное хлорирование катализатора. В нижней зоне катализатор дополнительно прокаливают в токе сухого воздуха. Разобщение зон — гидравлическое. Газопродуктовая смесь поступает в сепараторы *5*, *6*, колонну стабилизации *7*, и далее риформат идет на станцию смешения бензина.

Режим работы реакторов приведен ниже:

Температура, °С	495—540
Давление, МПа	0,9—1,2
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,8—1,9
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, $м^3/м^3$ сырья	800—900
Распределение катализатора по реакторам	1:2:4
Октановое число продукта (ИОЧ)	100
Содержание ароматических углеводородов в продукте, % (об.)	55—58

Ниже приведен материальный баланс установки риформинга:

Поступило	
сырье (85—180 °С), %(мас.)	100,0
Получено:	
углеводородный газ	7,4
газ стабилизации	4,5
катализатор	82,3
водородсодержащий газ	5,8
в том числе водород	1,3
Итого	100,0

Расходные показатели (на 1 т сырья):

пар водяной, Гкал	0,15—0,19
электроэнергия, кВт · ч	20—30
вода оборотная, $м^3$	3—10
топливо, кг	80—100
катализатор, кг	0,01—0,03

Риформинг с движущимся слоем катализатора является наиболее современной моделью промышленного процесса и обеспечивает постоянно высокие выход бензина и значение октанового числа (до 105), а также максимальный выход водорода при малой жесткости процесса.

На некоторых заводах специалисты сталкиваются с проблемами перевода установок риформинга с неподвижным слоем катализатора на процесс с движущимся слоем катализатора. Сотрудниками Французского института нефти были разработаны в промышленном масштабе несколько таких процессов. Это процессы дуалформинг и октанайзинг, которые предусматривают снижение рабочего давления по сравнению со схемой риформинга с неподвижным слоем катализатора, что дает

преимущества по качеству продукта. При снижении давления уменьшается крекируемость углеводородного сырья, что приводит к увеличению выхода продуктов риформинга. Подавляются также реакции деалкилирования, в ходе которых тяжелая «ароматика» превращается в бензол, что приводит к снижению содержания бензола в продуктах риформинга. Кроме того, уменьшается давление насыщенных паров по Рейду риформинг-бензина и, что очень важно, увеличивается выход водорода.

Этот процесс позволяет реконструировать риформинг с неподвижным слоем катализатора с целью получения более высоких выходов продуктов за счет монтажа нового реактора с системой непрерывной регенерации катализатора.

В результате происходит уменьшение рабочего давления на установке, что улучшает выходы продуктов риформинга, и в особенности водорода.

Одно из преимуществ процесса — максимальное использование имеющегося оборудования в традиционной технологической схеме установки. Предусмотрен монтаж нового реактора с системой непрерывной циркуляции катализатора, интегрированного в имеющуюся реакционную систему. Требуется также замена теплообменника сырье/продукт, монтаж новой печи и дополнительного компрессора для водорода (рис. 3.19).

В этом варианте среднее давление в реакторах снижается с 2,6 до 1,5 МПа. Чтобы обеспечить необходимый срок службы катализатора, устанавливается ловушка для улавливания серы в жидкой фазе. Благодаря использованию системы непрерывной регенерации катализатора

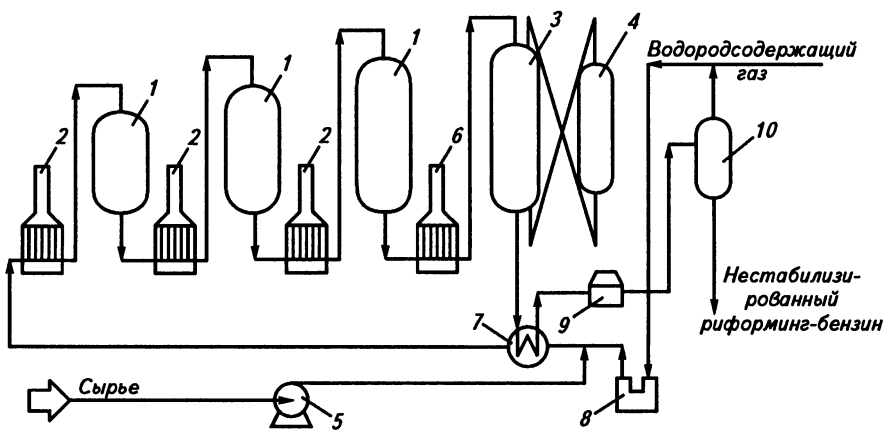


Рис. 3.19. Схема процесса дуалформинг:

1 — действующие реакторы; *2* — действующие печи; *3* — новый реактор; *4* — регенератор; *5* — сырьевой насос; *6* — новая печь; *7* — новый теплообменник сырье/продукт; *8* — рециркуляционный компрессор; *9* — воздушный холодильник; *10* — сепаратор

новый реактор может работать в режиме высокой жесткости для достижения требуемого ИОЧ.

Процесс дуалформинг позволяет увеличить выходы продуктов риформинга и водорода, а также улучшить качество продукта, приближаясь по этим показателям к процессу с непрерывной регенерацией катализатора, но при более низких капитальных затратах.

Ниже представлены рабочие параметры и выходы продуктов на реконструированной установке с использованием процесса дуалформинг:

ИОЧ бензина	100
Среднее давление в реакционной секции, МПа	1,5
Продолжительность рабочего цикла, мес	12 (непрерывно)
Выход, % (мас.):	
H_2	2,4
C_5 и выше	81,9

Данный вариант реконструкции требует, чтобы имеющийся компрессор мог использоваться при более низком давлении для улучшения качества продуктов.

Дуалформинг плюс. Во многих случаях технологию дуалформинг нельзя применять из-за недостатков площадей и необходимого оборудования. Поэтому разработан другой вариант — дуалформинг плюс, который фактически можно использовать на всех действующих установках риформинга.

Этот процесс, так же как дуалформинг, основан на расположении нового реактора и секции непрерывной регенерации катализатора после действующей полурегенеративной секции (рис. 3.20).

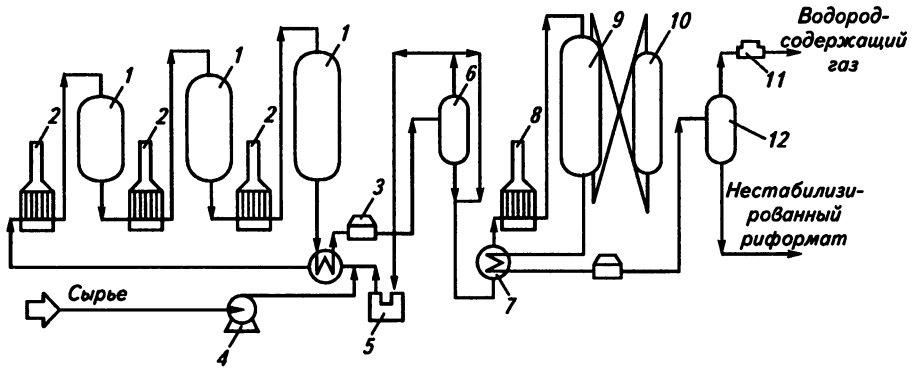


Рис. 3.20. Схема процесса дуалформинг плюс:

1 — действующие реакторы; *2* — действующие печи; *3* — воздушный холодильник; *4* — сырьевой насос; *5* — рециркуляционный компрессор; *6* — сепаратор; *7* — новый теплообменник сырье/продукт; *8* — новая печь; *9* — новый реактор; *10* — регенератор; *11* — новый компрессор; *12* — новый сепаратор

Жидкое сырье поступает в новый реактор непосредственно из сепаратора действующей установки. Поток водорода из этого же сепаратора также поступает в новый реактор, работающий без рециркуляции. Подобная реконструкция требует монтажа новой печи, реактора и секции регенерации, нового теплообменника сырье/продукт, сепаратора и компрессора водорода. Главное преимущество процесса дуалформинг плюс заключается в расположении нового реактора независимо от действующей установки риформинга. Поэтому он может работать при более низком давлении, чем уже имеющаяся реакционная секция. Это фактически вторая стадия риформинга.

Процесс характеризуется эксплуатационной гибкостью и возможностью дальнейшего расширения.

Кроме того, новый реактор, так же как и контур регенерации, может быть территориально достаточно далеко удален от действующей установки, что невозможно в случае процесса дуалформинг.

Ниже представлены расчетные выходы и рабочие параметры процесса дуалформинг плюс:

ИОЧ бензина	100
Среднее давление в реакционной секции, МПа	2,5
Продолжительность рабочего цикла, мес	12
Выход, % (мас.):	
H_2	2,64
C_5 и выше	83,8

Согласно приведенным данным процесс дуалформинг плюс значительно увеличивает выходы продуктов риформинга и водорода благодаря уменьшению давления в реакторной секции; три старых реактора работают при 2,0 МПа, новый реактор — при 0,5 МПа.

Октанайзинг. Этот процесс позволяет реконструировать риформинг с неподвижным слоем катализатора с целью получения более высоких выходов продуктов за счет замены существующей реакционной секции на новую систему с непрерывной регенерацией катализатора. Печи, теплообменник (сырье—продукт) заменяются, добавляется один компрессор для циркуляции водорода. Рабочие параметры выбирают так, чтобы можно было использовать рециркуляционный компрессор. Используются имеющиеся сырьевой насос, секции разделения и стабилизации продуктов риформинга.

Оригинальная система циркуляции катализатора в сочетании с контуром непрерывной регенерации позволяет расположить реакторы рядом друг с другом, что обеспечивает минимальные инвестиции и упрощает содержание и текущий ремонт оборудования (рис. 3.21).

Катализатор из последнего реактора направляется в секцию регенерации, где он циркулирует в нисходящем потоке и возвращается в первый реактор. Предусмотрена простая система транспорта катализатора между реакторами с помощью водорода, а между реакторами и регене-

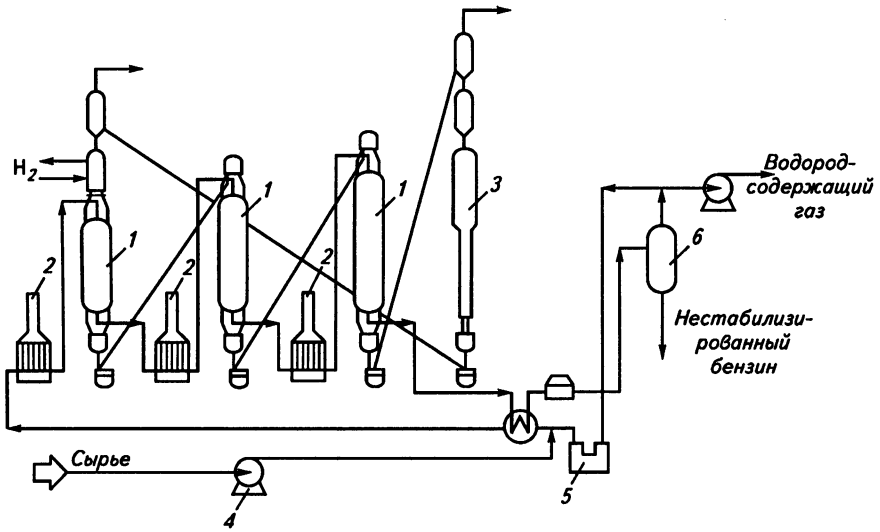


Рис. 3.21. Схема процесса октанайзинг:

1 — реакторы; *2* — печи; *3* — регенератор; *4* — сырьевой насос; *5* — рециркуляционный компрессор; *6* — сепаратор

ратором — с помощью азота. На линиях транспорта катализатора не используются задвижки. Характерны очень низкие потери катализатора от истирания. Секция регенерации катализатора состоит из четырех независимых зон: первичного сгорания, конца сгорания, окисления хлористых соединений и прокаливания. Системы современного контроля и анализа на потоке обеспечивают эффективную регенерацию катализатора. В любой момент времени только ~ 15 % катализатора находится в регенераторе и в системе циркуляции катализатора. Ниже представлены расчетные выходы и рабочие параметры для процесса октанайзинг:

ИОЧ бензина	100
Среднее давление в реакционной секции, МПа	0,7
Продолжительность рабочего цикла	Непрерывный
Выход, % (мас.):	
H_2	3,1
C_5 и выше	87,4

К преимуществу процесса октанайзинг относится максимальная гибкость в отношении выходов продуктов риформинга и водорода, а также самое низкое давление из всех приведенных вариантов. Все количество катализатора непрерывно регенерируется в отличие от процессов дуалформинг и дуалформинг плюс, в результате чего срок службы катализатора увеличивается по сравнению с другими вариантами.

Обсуждаемые варианты реконструкции установки каталитического риформинга отличаются друг от друга инвестициями, энергозатратами, а также выходами продуктов (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Сравнительные характеристики трех вариантов реконструкции установок риформинга

Показатели	Процесс риформинга		
	дуалформинг	дуалформинг плюс	октанайзинг
Мощность, тыс. $м^3$/сут	20	20	114
Выход, % (мас.):			
H_2	2,4	2,6	3,1
C_5 и выше	81,9	83,8	87,4
Инвестиции, млн долл.*	15,5	19,5	35,0
Затраты на катализатор и теплоэнергоснабжение, млн долл.	4,6	6,1	6,8
Прирост от продажи продукции, млн долл.	12,3	15,1	24,7

* На оборудование и его монтаж.

Как видно из данных таблицы, самые низкие инвестиции характерны для технологии дуалформинг (затем дуалформинг плюс и октанайзинг).

Реконструкция по технологии октанайзинг предполагает полную замену реакционной секции действующей установки, что обусловливает более высокие инвестиции, чем в двух других вариантах. Увеличение энергозатрат обусловлено главным образом монтажом дополнительных печи и водородного компрессора.

Реконструкция с использованием процесса дуалформинг требует меньше затрат, обеспечивает улучшение характеристик, увеличение ИОЧ риформинг-бензина с минимальными затратами. Однако этот вариант ограничен размерами площадки и не всегда оправдан с экономической точки зрения.

Дуалформинг плюс — новый процесс, позволяющий приблизиться к показателям непрерывной технологии, но с меньшими затратами.

Технология октанайзинг позволяет максимизировать выходы и качество продуктов. Реакторная цепочка заменяется полностью, однако инвестиции более высоки, чем в двух других вариантах.

РИФОРМИНГ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При работе установок риформинга на получение ароматических углеводородов режим процесса должен быть жестким. Это особенно важно для получения бензола и толуола, поскольку ароматизация углеводородов C_6—C_7 происходит труднее, чем для тяжелой части сырья. Ужесточение режима достигается снижением давления и повышением температуры. Для получения бензола и толуола сырьем служит бензиновая

фракция 62—105 °С, для ксилолов и этилбензола — бензиновая фракция 105—140 °С.

Установки риформинга для получения ароматических углеводородов имеют дополнительный реактор для гидрирования непредельных углеводородов, присутствующих в катализате, блок экстракции и ректификации.

На процесс экстракции влияют температура, давление, содержание воды в растворителе, соотношения растворитель/сырье, рисайкл/сырье, подача воды в отпарную колонну.

В качестве растворителей применяют диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, сульфолан, N-метил-пирролидон.

Ниже приведены примерные показатели работы блока экстракции ароматических углеводородов из катализата риформинга диэтиленгликолем (ДЭГ — в числителе) и триэтиленгликолем (ТЭГ — в знаменателе).

Отношение, % (мас.):	
растворитель : сырье	(11,7 : 1)/(7,8 : 1)
рисайкл : сырье	(0,48 : 1)/(0,43 : 1)
Температура сырья на входе в экстракционную колонну, °С	149/147
Давление в колонне, МПа	0,8/0,8
Температура в отгонной колонне, °С:	
вверху	110/109
внизу	149/148
Содержание воды в растворителе, % (мас.)	10,2/9,5

Выход индивидуальных ароматических углеводородов в зависимости от молекулярной массы — 90—98 %. Блок ректификации позволяет получить индивидуальные ароматические углеводороды необходимой чистоты. Неароматическая часть катализата риформинга называется рафинатом и представляет собой смесь парафиновых углеводородов нормального и изостроения с низким октановым числом.

В процессе риформинга получаются следующие продукты — риформат и углеводородные газы, водородсодержащий газ. Газы риформинга в основном содержат предельные углеводороды — пропан, *н*-бутан, изобутан.

Водородсодержащий газ — ценный продукт риформинга и важнейший источник водорода на НПЗ. Но целевым продуктом, безусловно, является риформат. В риформате содержится большое количество ароматических углеводородов (до 65 %), которые создают в риформате вы-

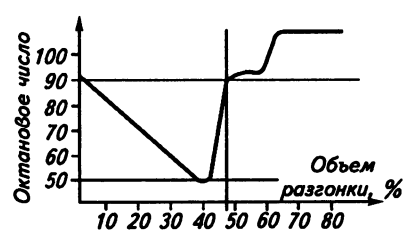


Рис. 3.22. Распределение ИОЧ в типичном риформате по данным IFP

сокое октановое число. Бензол имеет октановое число 108 МОЧ и 113 ИОЧ, толуол — соответственно 102 и 116, этилбензол — 98 и 104, ксилолы — 100 по моторному методу. Октановое число в риформате распределено неравномерно. При отгоне 40 % наблюдается минимальное значение октанового числа, причем падение может составлять 40 единиц (рис. 3.22). В дальнейшем риформат используют как компонент высокооктанового бензина или для получения бензола, толуола и ксилолов экстракцией.

Углеводородный состав риформата из типичных прямогонных бензинов приведен ниже, % (мас.):

ароматические углеводороды	55—65
парафино-нафтеновые углеводороды	35—45
непредельные углеводороды	1,0—1,5

В России (Институт катализа СО АН России) разработан процесс «Цеоформинг» на цеолитсодержащем катализаторе, не содержащем благородные металлы, который позволяет облагораживать низкооктановые бензины при атмосферном давлении без циркуляции водородсодержащего газа. При этом ИОЧ (исследовательское октановое число) возрастает на 11—15 пунктов и получаемый газ на 86—90 % (мас.) состоит из пропано-бутановой фракции. Процесс протекает при температуре 360—480 °С и давлении 1,6 МПа. Он имеет промышленное значение только в случае потребности в жирных газах, которых образуется значительное количество. Бензин получается с высоким октановым числом — до 95 ИОЧ, но в объеме, намного меньшем, чем при риформинге.

В заключение хотелось бы отметить основные направления развития процесса риформинга.

1. Создание процесса двойного назначения — выпуск высокооктанового компонента бензина и выпуск ароматических углеводородов, что придает гибкость процессу.

2. Разработка новых катализаторов риформинга. В случае ароматических углеводородов это катализаторы, увеличивающие выход бензола и ксилолов. В случае получения высокооктановых бензинов это катализаторы, на которых высокое октановое число достигается за счет увеличения доли изопарафинов и уменьшения доли ароматических углеводородов.

3. Реконструкция действующих установок с неподвижным слоем катализатора путем дооборудования ступени с непрерывной регенерацией (дуалформинг, октанайзинг) или совершенствования оборудования.

4. Комбинирование процесса риформинга с различными процессами (в первую очередь с изомеризацией), улучшающими качество получаемых продуктов.

Глава 4
ТЕРМОГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

4.1. Гидроочистка дистиллятного сырья

4.1.1. Основы процесса

Развитие современных процессов гидроочистки бензиновых, керосиновых и дизельных фракций направлено главным образом на снижение в них концентрации сернистых, олефиновых и частично азотистых и кислородсодержащих соединений. Это обусловлено ростом удельного веса сернистых нефтей в общем балансе нефтедобычи с одновременным ужесточением требований стандартов к содержанию серы в топливах как из-за коррозии оборудования топливохранилищ и топливной аппаратуры двигателей под действием серосодержащих соединений, так и в связи загрязнением атмосферы оксидами серы в составе выхлопных газов.

ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ И КАТАЛИЗАТОРЫ

Химизм процессов гидроочистки сводится к деструкции связей C—S, C—N, CO и практически не затрагивает связи C—C. Причем скорость гидрогенолиза сернистых соединений возрастает в ряду:

тиофены и диарилсульфиды (условно 1) → алкилсульфиды (3,2—4,4) → тиациклопентаны (3,8—4,1) → дибензилсульфид (7,0) → меркаптаны (7,0).

Гетероатомные соединения подвергаются гидрогенолизу быстрее, чем углеводороды, поэтому гетероатомы удаляются из сырья в виде сероводорода, аммиака и воды. Легче всего удаляется сера, далее следует кислород, наиболее устойчив азот.

Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S.$$

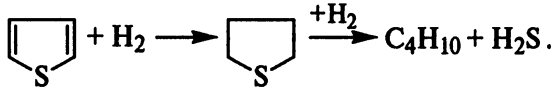
Сульфиды гидрируются через образование меркаптанов:

$$RSR' + H_2 \longrightarrow RSH + R'H \xrightarrow{+H_2} R'H + RH + H_2S.$$

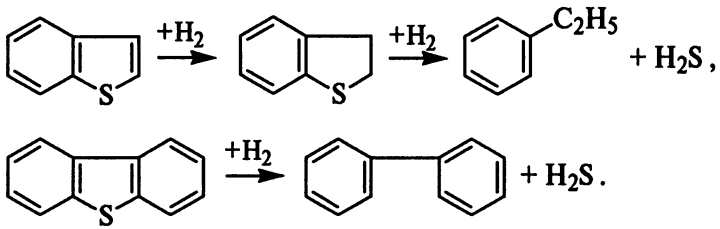
Дисульфиды также гидрируются до сероводорода:

$$R{-}S{-}S{-}R' + H_2 \longrightarrow RSH + R'SH \xrightarrow{+H_2} RH + R'H + 2H_2S.$$

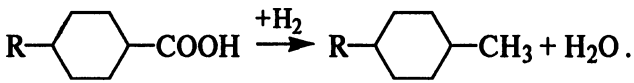
Тиофен и тиофан (циклические сульфиды) гидрируются до соответствующих алифатических углеводородов:



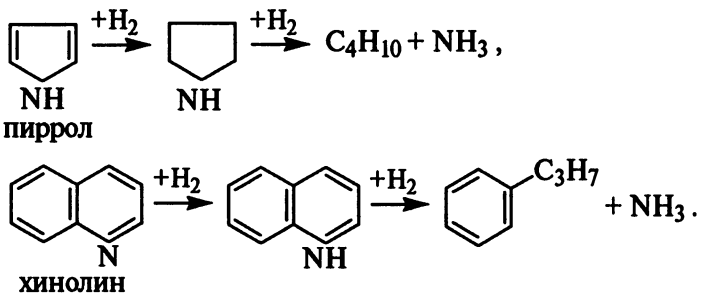
Бенз- и дибензтиофены гидрируются по схеме:



При гидрировании кислородных соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:



При гидрировании азотсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и аммиак:



Повышение молекулярной массы и степени ароматизованности сернистых соединений затрудняет их удаление.

В промышленности для данных процессов широко применяются алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы.

При выборе катализатора необходимо помнить, что хорошие результаты гидроочистки сырья при определенном режиме не означают, что такие же данные получатся при работе на другом сырье или в других условиях. Катализатор, пригодный для гидроочистки средних дистиллятов, может оказаться непригодным для гидроочистки прямогонного бензина. Даже при гидроочистке средних дистиллятов разного происхождения результаты процессов на одном и том же катализаторе будут неодинаковы. Поэтому необходима обязательная промышленная проверка на конкретном виде сырья, причем по результатам испытаний выбирается катализатор, обеспечивающий обессеривание до 90—95 %.

Промышленный алюмокобальтмолибденовый катализатор обладает весьма высокой избирательностью. Реакции разрыва связей С—С или насыщения ароматических колец в его присутствии практически не протекают. Катализатор характеризуется высокой активностью в реакциях разрыва связей С—S и хорошей термической стойкостью, вследствие чего имеет длительный срок службы. Важное преимущество данного катализатора — стойкость к потенциальным каталитическим ядам. Кроме того, катализатор отличается приемлемой активностью в реакциях насыщения непредельных соединений, разрыва связей углерод — азот, углерод — кислород и практически используется для гидроочистки всех нефтяных фракций.

Алюмоникельмолибденовый катализатор менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений, зато более активен в отношении насыщения ароматических углеводородов (на 10—50 % больше по сравнению с АКМ) и гидрирования азотистых соединений (на 10—18 % выше, чем с АКМ). Вместе с тем он быстрее теряет высокую первоначальную активность.

Причины потери активности катализаторов могут быть следующие.

1. Повышенная температура. Стремление увеличить скорость реакции повышением температуры может привести к нежелательным реакциям, протекание которых трудно контролировать, в результате чего катализатор дезактивируется и при этом снижается выход целевых продуктов из-за образования газа и кокса. Для «свежего» катализатора (особенно для АКМ) важно правильно определить первоначальную температуру в реакторе. Обычно она находится в пределах 350—370 °С.

При температуре выше 760 °С активный оксид никеля на оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат никеля, происходит спекание катализатора и уменьшается его активная поверхность.

2. Потеря активного компонента катализатора. При температуре около 600 °С испаряется триоксид молибдена.

3. Низкая скорость десорбции образующихся продуктов с поверхности катализатора при недостаточном парциальном давлении водорода.

В условиях гидроочистки моторных топлив температура и парциальное давление водорода и сероводорода — определяющие параметры для сохранения катализатора в той или иной сульфидной форме. В зависи-

мости от значения указанных параметров никель и молибден будут в различной степени насыщены серой, что отразится на их каталитической активности.

Установлено, что наивысшей активностью обладает дисульфид молибдена и смешанный сульфид никеля $NiS + Ni_2S$. Катализаторы АНМ и АКМ нуждаются в предварительном осернении.

В промышленных процессах гидроочистки моторных топлив достаточно присутствия в водороде незначительных количеств (долей процента) сероводорода для превращения соответствующих металлов в сульфиды низшей валентности.

Катализаторы гидроочистки выпускаются в широком ассортименте. Обычно они состоят из трех компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру. Активные компоненты (MoO_3, NiO и CoO) обеспечивают гидрирующие функции. Их содержание может достигать 18—25 % (мас.).

Кислотные функции и функции связующего могут выполнять оксиды алюминия и алюмосиликаты. Для активирования катализаторов используют разнообразные промоторы. В табл. 4.1 приведены физико-химические свойства некоторых российских катализаторов гидроочистки.

Таблица 4.1. Физико-химические свойства катализаторов гидроочистки

Показатель	АКМ	АНМ	ГК-36	ГО-70
Содержание активных компонентов, % (мас.):				
MoO_3	12—13	12—13	18—19	12
NiO	—	4—5	7—8	—
CoO	4	—	—	4,0
Насыпная плотность, кг/м^3	700	670	800	760
Индекс прочности, 10^{-4} Н/м	1,1	1,1	1,8	2,2
Характеристика пористой структуры:				
удельная поверхность, м^2/г	190	120	247	220
объем пор, см^3/г	0,45	0,45	0,55	0,5
Размер гранул, мм:				
диаметр	4—5	4,0	3,5	2,0
длина	6,0	6,0	6,0	5,0
Промотирующая добавка	—	5—7 % SiO_2	Цеолит РЗЭУ	—
Срок службы катализатора, годы	3	3	6	6

В настоящее время российские катализаторы гидроочистки сравнимы с образцами лучших катализаторных компаний мира, таких как «Holder Topce», «Criterion», «Grace» и др. В России три катализаторные компании (в Рязани, Ангарске и Новокуйбышевске) выпускают катализаторы гидроочистки и способны конкурировать с зарубежными компаниями. Катализаторы гидроочистки имеют пористую струк-

туру, их можно использовать в виде гранул длиной до 6 и диаметром до 5 мм.

Насыпная плотность свежего катализатора в уплотненном слое может колебаться в пределах 640—800 кг/м^3.

Катализатор вполне устойчив в окислительных или восстановительных средах при температурах до 550—600 °С, однако длительное пребывание в тех же условиях в атмосфере водяного пара может привести к снижению активности и прочности катализатора.

Алюмоникельмолибденовый катализатор изготовляется по той же технологии, что и алюмокобальтмолибденовый, с заменой кобальта на никель. Стоимость такого катализатора на 25 % ниже, чем АКМ.

Все катализаторы гидроочистки устойчивы к отравлению. Несколько снижает активность катализатора присутствие оксида углерода, который может поступать в реактор со «свежим» водородсодержащим газом. В условиях гидроочистки под воздействием водорода оксид углерода гидрирует до метана, что увеличивает расход водорода на реакцию.

Для достижения максимальной эффективности работы катализатора не рекомендуется допускать содержание CO в водородсодержащем газе выше 0,1 % (об.).

РОЛЬ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА В ПРОЦЕССАХ ГИДРООЧИСТКИ

Современный нефтеперерабатывающий завод обязательно имеет установки гидроочистки прямогонных дистиллятных фракций — бензина, керосина, дизельного топлива, что объясняется требованиями к качеству нефтепродуктов и наличием дешевого водородсодержащего газа, получаемого в процессах каталитического риформинга.

Выход и состав избыточного водородсодержащего газа (ВСГ) с установок риформинга зависят от вида перерабатываемого сырья, условий ведения процесса, применяемых катализаторов.

Образующийся в процессе риформинга водородсодержащий газ может быть непосредственно использован в процессах гидроочистки моторных топлив, причем его себестоимость примерно в 10—15 раз ниже, чем себестоимость водорода специального производства (например, методом каталитической конверсии).

В процессе гидроочистки в зависимости от вида сырья и концентрации водорода в водородсодержащем газе затраты на водород колеблются от 6 до 30 % от общей суммы затрат на переработку. Таким образом, расход водорода в значительной мере влияет на экономику процесса гидроочистки моторных топлив.

На промышленных установках гидроочистки общий расход водорода складывается из расхода на реакцию, отдув циркуляционного водо-

родсодержащего газа для поддержания заданной концентрации водорода, расхода на растворение и потери через неплотности системы.

Расход водорода на реакцию при гидроочистке — величина переменная, зависящая от многих факторов: содержания в сырье серы, азота, непредельных и ароматических углеводородов, структуры гидрируемых компонентов сырья, парциального давления водорода, температуры и времени контакта сырья с катализатором, углеводородного состава сырья и степени превращения.

В зависимости от применяемого катализатора и его состояния процесс ведется в мягких или более жестких условиях, интенсивность побочных реакций, т.е. селективность катализатора, также может быть неодинаковой — все это отражается на расходе водорода на реакцию. В случае значительной дезактивации катализатора приходится повышать температуру гидроочистки до уровня, при котором увеличивается доля реакции гидрокрекинга, и расход водорода соответственно возрастает.

Увеличение объемной скорости жидкого сырья или уменьшение продолжительности контакта при парофазном процессе ведет к снижению жесткости гидроочистки; интенсивность всех каталитических и термических реакций понижается, в результате расход водорода на реакцию падает.

Учитывая сложную зависимость расхода водорода на реакции, можно рекомендовать лишь ориентировочные значения его расхода на гидрирование. В табл. 4.2 приведен расход водорода для гидроочистки нефтяных фракций из смеси татарских нефтей.

Таблица 4.2. Расход водорода на гидрирование при гидроочистке сернистых нефтепродуктов*

Сырье	Содержание, % (мас.)		Иодное число, г**	Расход водорода, % об.
	серы	азота		
Бензин прямогонный	До 0,2	Следы	1—3	0,05—0,07
	0,5—0,6	0,003	~5	0,12—0,15
Смесь прямогонного бензина со вторичным	0,7—0,8	0,01—0,02	~25	0,3—0,35
Керосин прямогонный	0,2	0,003	~3	0,07—0,08
	0,45	0,005	~5	~0,15
Дизельное топливо прямогонное	0,6	0,01	~5	~0,16
	1,2	0,01	~6	~0,26
Смесь дизельного топлива с легким газойлем каталитического крекинга	1,6	0,03	~20	0,35—0,45

*Катализатор АКМ; парциальное давление водорода 2—3 МПа; температура 365—375 °С; объемная скорость подачи сырья 2—3 $ч^{-1}$; кратность циркуляции газа 300—400; степень обессеривания 95 %; степень превращения азота 75—85 %.

** I_2 на 100 г сырья.

В зависимости от требуемой степени очистки сырья определяют оптимальное парциальное давление водорода в процессах гидроочистки. Расход водорода на отдув вызван тем, что для поддержания оптимального парциального давления приходится непрерывно выводить (отдувать) из системы небольшой поток циркуляционного водородсодержащего газа и заменять его «свежим» водородом.

Количество отдуваемого газа зависит от состава свежего водородсодержащего газа, оптимального парциального давления и режима процесса. В водородсодержащем газе риформинга примеси углеводородов составляют от 60 до 80 % (мас.). При гидроочистке также образуются углеводородные газы и сероводород (газы реакции).

При гидроочистке бензиновых и керосиновых фракций образуется незначительное количество газов разложения — 0,65—0,75 % (мас.), благодаря чему даже при колебании состава свежего газа парциальное давление поддерживается на достаточно высоком уровне.

В процессе гидроочистки дизельных топлив выделяется значительное количество газов разложения — до 2,8 % (мас.), поэтому при использовании водородсодержащего газа с содержанием примерно 80,0 % (об.) H_2 появляется необходимость в отдуве газа. Парциальное давление связано с составом водородсодержащего газа, который подается в реактор.

Помимо углеводородных газов в циркуляционном газе присутствует сероводород, образующийся в процессе. Сероводород не влияет сколько-нибудь значительно на обессеривание, однако повышение его концентрации увеличивает скорость коррозии трубопроводов и оборудования, а также способствует загазованности воздуха в компрессорной. Поэтому циркуляционный газ очищают от сероводорода до остаточной концентрации не выше 0,1 % (об.).

Как показал опыт эксплуатации установок гидроочистки, водородсодержащий газ теряется через неплотности системы, а также через сальниковые уплотнения компрессоров циркуляционного газа. Утечка водорода на установках гидроочистки составляет 0,009—0,020 % (мас.) от сырья.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ

Промышленные установки гидрогенизационной переработки нефтяного сырья включают следующие блоки: реакторный, сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ, очистки ВСГ от сероводорода, компрессорный, стабилизации гидрогенизата.

Установки имеют много общего по аппаратурному оформлению и схемам реакторных блоков, различаются по мощности, размерам аппаратов, технологическому режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гидрогенизатов. Установки предварительной гидроочистки бензинов — сырья каталитического риформинга — различаются также вариантом подачи ВСГ: с циркуляцией или без циркуляции — «на про-

ток». На всех остальных типах установок применяется только циркуляционная схема подачи ВСГ.

Схема подачи ВСГ «на проток» применяется только на комбинированных установках гидроочистки и каталитического риформинга (со стационарным слоем катализатора и проводимого под повышенным давлением водорода) прямогонных бензинов с пониженным содержанием сернистых соединений. Такая схема предусматривает «жесткую связь» по водороду между каталитическим риформингом и гидроочисткой. По этой схеме весь ВСГ риформинга под давлением процесса подается в реакторы гидроочистки.

В схеме с циркуляцией ВСГ легко поддерживается постоянное соотношение водород : сырье. Наличие циркуляционного компрессора позволяет в зависимости от качеств катализатора и сырья, концентрации водорода в ВСГ регулировать требуемую кратность циркуляции ВСГ, дает возможность проводить газовоздушную регенерацию катализаторов.

На промышленных гидрогенизационных установках применяют два способа сепарации ВСГ из газопродуктовой смеси: холодную (низкотемпературную) и горячую (высокотемпературную).

Холодная сепарация ВСГ применяется на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фракций. Газопродуктовая смесь, отходящая из реакторов гидроочистки, охлаждается сначала в теплообменниках, затем в холодильниках (воздушных и водяных) ВСГ выделяется в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении. В сепараторе низкого давления выделяют низкомолекулярные углеводородные газы.

Горячая сепарация ВСГ применяется преимущественно на установках гидрообессеривания высококипящих фракций нефти: дизельных топлив, вакуумных газойлей, масляных дистиллятов и парафинов. Газопродуктовая смесь после частичного охлаждения в теплообменниках поступает в горячий сепаратор; выделяемые в нем ВСГ и углеводородные газы охлаждаются до низкой температуры в воздушных и водяных холодильниках и далее поступают в холодный сепаратор, где отбирается ВСГ с достаточно высокой концентрацией водорода.

Схема холодной сепарации ВСГ по сравнению с горячей обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основное преимущество горячей сепарации — меньший расход энергии как на нагрев, так и на охлаждение.

Применяемые на гидрогенизационных установках схемы стабилизации гидрогенизатов (отпаркой водяным паром при низком давлении или подогретым водородсодержащим газом при повышенном давлении, с подогревом низа стабилизационной колонны горячей струей через печь или рибойлером; применительно к гидрообессериванию масляных дистиллятов — с дополнительной разгонкой под вакуумом) различаются по фракционному составу сырья, ресурсам ВСГ и водяного пара и т.д.

На НПЗ применяют следующие два варианта регенерации насыщенного раствора моноэтаноламина — абсорбента сероочистки ВСГ от H_2S: 1) непосредственно на самой установке гидрооблагораживания, 2) централизованная регенерация в общезаводском узле.

Гидроочистку прямогонных бензиновых фракций осуществляют на секциях гидроочистки установок каталитического риформинга или комбинированных установок ЛК-6у.

Для гидроочистки реактивных топлив используют специализированные установки типа Л-24-9РТ, а также секции гидроочистки комбинированной установки ЛК-6у.

Гидроочистку прямогонных дизельных фракций проводят на установках типа Л-24-6, Л-24-7, ЛЧ-24-7, ЛЧ-24-2000 и в секциях гидроочистки комбинированной установки ЛК-6у (табл. 4.3).

Таблица 4.3. Основные режимные параметры и показатели российских промышленных установок гидроочистки дизельных топлив

Показатель	Л-24-6	Л-24-7, ЛЧ-24-7	Секция ГО, ЛК-6у	ЛЧ-24-2000
Мощность по сырью, тыс. т/год:				
проектная	900	1200	2000	2000
фактическая	1200—1500	1500—2000	2000	2000
Давление в реакторе, МПа	2,8—3,7	2,8—4,0	5,2—5,5	5,0
Температура в реакторе, °С	340—400	340—400	350—400	360—400
Кратность циркуляции ВСГ, $м^3/м^3$	250—300	200—350	350—500	250
Объемная скорость сырья, $ч^{-1}$	3—5	3—5	4,3	4,5
Выход стабильного гидрогенизата, % (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 гидрогенизате*[1]	0,1—0,2	0,1—0,2	0,12—0,16	0,15
Расход водорода, % (мас.)	0,4	0,35	0,42	0,4
Количество потоков	1	2	1	1
Покрытие реактора*[2]	Бимет.	Фут.	Бимет	Бимет.
Тип сепарации*[3]	Г	Х	Х	Г
Стабилизирующий агент	ВСГ	ВСГ	Водяной пар	ВСГ
Наличие секции регенерации МЭА	+	+	—	+

*[1] Содержание серы в гидрогенизате значительно зависит от марки катализатора, от задач коммерческих служб и может изменяться от 50 ppm до 0,2 % (мас.).

*[2] Бимет. — биметаллическое; фут. — футеровка.

*[3] Г— горячая, Х — холодная.

4.1.2. Гидроочистка бензиновых фракций

В мире резко возросли требования к содержанию серы в нефтепродуктах. В товарных бензинах стран ЕЭС в настоящее время содержание

серы не должно превышать 50 ppm, а с 1 января 2009 г. — 10 ppm. В США содержание серы в бензине с американских НПЗ не более 30 ppm. Поэтому сегодня все бензиновые фракции подвергают гидроочистке. Существует два направления в гидроочистке бензина — гидроочистка прямогонных бензиновых фракций (нафты) и селективная гидроочистка (гидрооблагораживание) бензинов вторичного происхождения (бензинов коксования, висбрекинга, каталитического крекинга). Если на НПЗ второе направление отсутствует, то бензины коксования и висбрекинга смешивают в определенных пропорциях с прямогонным бензином.

В табл. 4.4 представлены требования к автобензинам ЕЭС.

Таблица 4.4. Требования к автобензинам Европейского экономического сообщества

Показатель	Евро-2	Евро-3 (2000 г.)	Евро-4 (2005г.)	Евро-5 (2009 г.)
Содержание, % (max):				
бензола	5,0	1,0	1,0	1,0
серы, млн$^{-1}$	500	150	50	10
ароматических углеводородов	—	42	35	35
олефиновых углеводородов	—	18	14	14
кислорода	—	2,3	2,7	2,7
Фракционный состав (перегоняется), %, не менее:				
до 100 °С	—	46	46	46
до 150 °С	—	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не более	—	60	60	60
Наличие моющих присадок	—	Обязательно	Обязательно	Обязательно

Кроме того, би- и полиметаллический катализатор риформинга требует ограничение содержания серы в сырье до 10^{-4} % (мас.).

Рассмотрим установку гидроочистки прямогонных бензиновых фракций. На НПЗ она входит блоком в состав установки риформинга.

На рис. 4.1 представлена схема блока гидроочистки установки риформинга Л-35-11/600.

В блоке осуществляются следующие процессы: предварительная гидроочистка сырья от серы, отпарка сероводорода и воды из гидрогенизата, очистка циркуляционного и углеводородного газа из гидрогенизата, очистка циркуляционного и углеводородного газа от сероводорода, регенерация раствора моноэтаноламина (МЭА).

Сырье смешивается с циркулирующим и свежим водородсодержащим газом (избыточный газ риформинга), нагревается в теплообменниках и в печи до температуры реакции и поступает в реактор, заполненный катализатором. После охлаждения в рибойлере отпарной колонны, сырьевых теплообменниках и холодильниках парогазовая смесь разделяется в продуктовом сепараторе при 40 °С на гидрогенизат и водородсодержащий газ.

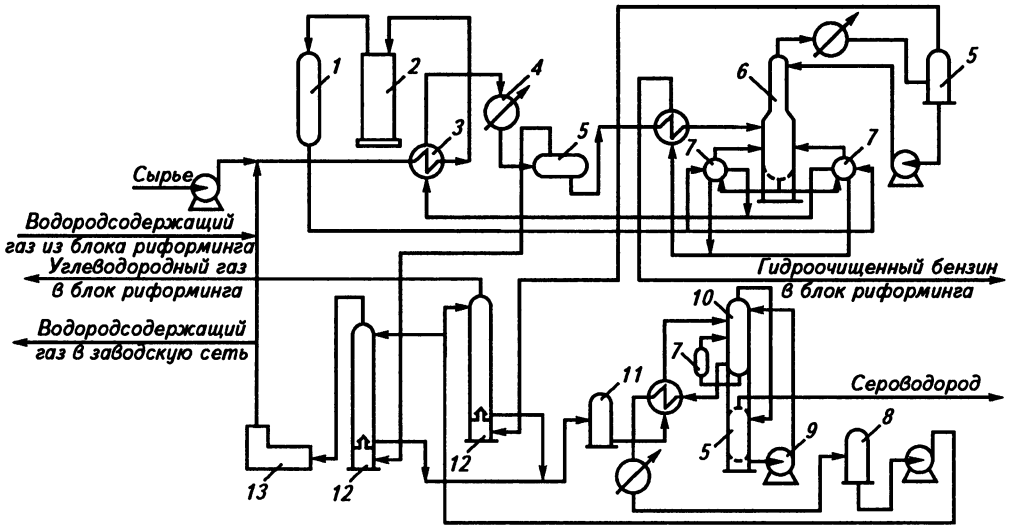


Рис. 4.1. Технологическая схема блока гидроочистки установки Л-35-11/600:

1 — реактор; *2* — секционная печь; *3* — теплообменник; *4* — холодильник; *5* — сепаратор; *6* — отпарная колонна; *7* — рибойлер; *8* — емкость для регенерированного раствора МЭА; *9* — насос; *10* — оттонная колонна; *11* — дегазатор; *12* — абсорбер для очистки газов; *13* — компрессор

Циркуляционный газ после очистки от сероводорода возвращается в цикл на смешение с сырьем; избыток водородсодержащего газа выводится с установки. В отпарной колонне из гидрогенизата удаляются сероводород, углеводородные газы и вода. Стабильный гидрогенизат, предварительно охлажденный в результате теплообмена с нестабильным гидрогенизатом, направляется в блок риформинга.

Отпаренные газы, вода и легкий бензин, выходящие из колонны, охлаждаются в конденсаторе-холодильнике и поступают в сепаратор на разделение. Легкий бензин возвращается в колонну на орошение. Сероводородная вода периодически сбрасывается в сепаратор насыщенного раствора МЭА, а углеводородный газ, содержащий сероводород, направляется на очистку 15%-м раствором МЭА. Насыщенный сероводородом раствор МЭА из абсорберов очистки подвергается дегазации, нагревается в теплообменнике и поступает в отгонную колонну.

Температурный режим колонны поддерживают с помощью подогревателя, обогреваемого водяным паром. Верхние продукты колонны (сероводород и пары воды) охлаждаются в конденсаторе-холодильнике и разделяются в сепараторе на сероводород и воду. Вода возвращается в колонну на орошение. Сероводород используется для получения серной кислоты или серы. Выведенный из колонны регенерированный раствор МЭА после охлаждения в теплообменнике и холодильнике вновь возвращается в цикл.

В процессах гидроочистки при значительном падении активности катализатора, которая не может быть компенсирована изменением параметров процесса в допустимых пределах, требуется периодическая его регенерация. Признак уменьшения активности катализатора — повышение содержания серы в топливе, прошедшем гидроочистку.

Количество кокса и серы, отложившихся на катализаторе, зависит от вида перерабатываемого сырья, длительности и условий ведения процесса. При снижении давления и повышении температуры количество отложений возрастает. С уменьшением объемной скорости подачи сырья и увеличением кратности циркуляции водородсодержащего газа замедляется скорость образования кокса.

Ниже приведено предельное содержание, % (мас.), кокса и серы на катализаторе перед его регенерацией в процессах гидроочистки топлив:

	Кокс	*Сера*
Бензин	8—9	0,5—1,0
Керосин	8—9	0,5—1,0
Дизельное топливо	9—10	1,0—1,5

Регенерацию катализатора проводят окислительным выжигом кокса с его поверхности. По виду теплоносителя различают газовоздушный и паровоздушный способы регенерации катализатора. Выбор способа регенерации зависит от состава катализатора: катализаторы, в состав которых входят цеолиты, нельзя подвергать паровоздушной регенерации.

Время, затрачиваемое на окисление кокса, обратно пропорционально удельному расходу теплоносителя (для снятия избыточной теплоты горения). Во избежание чрезмерного увеличения времени горения кокса минимально допустимое удельное количество теплоносителя (на 1 $м^2$ катализатора) не должно быть ниже 250 $м^3/ч$ при газовоздушном способе регенерации и 300 $м^3/ч$ — при паровоздушном.

Катализаторы, применяемые при гидроочистке топлив, достаточно устойчивы к термообработке и в основном сохраняют состав и структуру. Однако при температуре выше 550 °С наблюдается возгонка молибдена, что вынуждает вести процесс регенерации ниже указанной температуры.

При резком повышении или снижении температуры ухудшается механическая прочность катализатора.

Удаление SO_2 и H_2S из дымовых газов при газовоздушной регенерации осуществляется промывкой газов водой или содовым раствором.

При газовоздушной регенерации из парогазовой смеси, выходящей из реактора, SO_2 и H_2S не удаляются.

В табл. 4.5 приведены данные по гидроочистке бензиновых фракций на ряде современных российских катализаторов.

Таблица 4.5. Некоторые параметры гидроочистки бензиновых фракций на различных катализаторах*

Показатели	ЛЧ-35-11/1000 (ОАО «МНПЗ»)	Л-24-600 (ЗАО «РНПК»)	Л-35-11/300 (ОАО «МНПЗ»)
Характеристика сырья:			
фракции, °С	80—180	75—105	80—180
содержание S, млн$^{-1}$	>300	150—200	>300
Объемная скорость подачи сырья, ч$^{-1}$	3,5—4,5	4,8—5,0	4,0—4,5
Температура процесса, °С	300	290—295	315—330
Содержание серы в гидрогенизате, млн$^{-1}$	0,2—0,3	0,2—0,3	0,2—0,3

* ОАО «МНПЗ» — Московский нефтеперерабатывающий завод; ЗАО «РНПК» — Рязанская нефтеперерабатывающая компания.

Наиболее перспективным направлением развития производства высокооктановых бензинов представляется производство реформулированного бензина — бензина с измененным составом, обеспечивающим экологические требования. В этом бензине ограничивают количества бензинов риформинга и каталитического крекинга и увеличивают долю алкилатов и изомеризата. Такой бензин в больших количествах уже выпускается в США и Западной Европе.

В мире широко развивается производство бензина с добавкой [(до 15 %(мас.)] этилового спирта (особенно в США, Бразилии), что дополняет производство реформулированных бензинов. В ряде стран производится бензин, где этиловый спирт составляет 85 % (мас.), а бензин нефтяного происхождения — только 15 %.

В некоторых странах используется газовое топливо как альтернатива бензинам нефтяного происхождения (до 10—15 %).

Бензины каталитического крекинга негидроочищенного вакуумного газойля подвергают селективной гидроочистке.

Это позволяет уменьшить содержание серы в бензине каталитического крекинга (10—30 ppm) без заметного снижения его октанового числа.

Процесс селективной гидроочистки бензина осуществляется при пониженном против обычного давлении водорода — до 2,0—3,0 МПа (и даже до 1,0 МПа).

Температура процесса подбирается в зависимости от исходного содержания серы в сырье и требуемой степени гидроочистки.

Рациональным вариантом селективной гидроочистки считается облагораживание тяжелой части бензина (н.к. от 100 до 140 °С), так как в ней сосредоточена основная масса сернистых соединений (до 70—80 % на широкую бензиновую фракцию).

Разработан процесс каталитической дистилляции, обеспечивающий практически полное гидрирование сернистых соединений и не затрагивающий основную массу углеводородов, что позволяет сохранить октановое число бензина на постоянном уровне.

С минимальным снижением октанового числа проводится также процесс двухступенчатого облагораживания, позволяющий на первой ступени удалить меркаптановую серу и диолефиновые углеводороды, а на второй ступени — основную массу сернистых соединений.

Возможно также осуществление селективной гидроочистки бензинов термического крекинга и коксования. При этом октановое число продукта снижается в среднем на 5—6 пунктов по сравнению с исходным дистиллятом (от 65—70 до 60—65 МОЧ), а содержание серы уменьшается от 0,4—0,6 до 0,1 % (мас.).

Перспективное направление вовлечения бензинов коксования в сырье риформинга — глубокая их гидроочистка на катализаторах.

Технология совместной гидроочистки вторичных бензинов (10—30 %) с прямогонным дизельным топливом (90—70 %) — еще один из вариантов вовлечения вторичных бензинов в производство высокооктановых компонентов автомобильных бензинов. При этом гидрогенизат ректифицируют с отбором малосернистых [0,02—0,05 % (мас.)] бензиновых фракций и дизельного топлива. Эти фракции — прекрасное сырье для установок гидроочистки перед риформингом.

Оптимальные условия совместной гидроочистки бензинов термических процессов и дизельного топлива: температура 340—360 °С, давление 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 2—5 $ч^{-1}$, соотношение водород : сырье 300 $м^3/м^3$.

Близкие результаты по степени очистки обеспечиваются и при совместной гидроочистке прямогонных и вторичных бензинов. В этом случае содержание бензина коксования или термического крекинга в смеси с прямогонным дистиллятом не должно превышать 30—40 %.

Особый случай — когда гидроочистке подвергают бензиновую фракцию пиролизной смолы, содержащую 60—65 % ароматических углеводородов; остальное практически полностью — непредельные углеводороды. Если бензин пиролиза предназначен для последующего использования в качестве топливного компонента, достаточна одноступенчатая гидроочистка с насыщением только нестабильных диеновых и алкенилароматических углеводородов. Для этого используют палладий-сульфидный катализатор, обладающий высокими активностью, селективностью и стабильностью к сере. Гидроочистку проводят при 2,2—2,5 МПа, объемной скорости 1,4—2,6 $ч^{-1}$ и кратности циркуляции водорода 100 $м^3$ на 1 $м^3$ сырья.

Предварительная гидроочистка сырья для процесса каталитического риформинга проводится на АКМ или АНМ катализаторе при следующих параметрах процесса:

Давление, МПа ..... 2,3—4,0
Температура, °С:
начала цикла ..... 280—300
конца цикла ..... 320—330
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$ ..... 2,5—5
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, $м^3/м^3$ сырья ..... 80—200

Режим работы отпарной колонны зависит от качества перерабатываемого сырья: для более легких фракций — это температуры 100 °С (верх) и 200 °С (низ), а для более тяжелых — это 120 °С (верх) и 230 °С (низ).

Основной продукт процесса — стабильный гидрогенизат, используемый в качестве сырья установок каталитического риформинга. При соблюдении всех требований по фракционному составу сырья и температурному режиму гидроочистки выход продукта составляет 99 % (мас.). В ином случае он может снизиться до 90 % (мас.) за счет деструкции углеводородов и образования «головки» стабилизации.

Состав газа, полученного на установке Л-35-11/300 при гидроочистке бензина с циркуляцией водородсодержащего газа, приведен ниже (пределы выкипания сырья 85—180 °С, плотность 1,3 кг/$м^3$), % (мас.)/ % (об.):

Водород 1,1/15,7
Метан 10,1/18,7
Этан 33,4/32,8
Пропан 32,3/21,6
Бутаны 18,7/9,6
Пентаны и выше 3,7/8,5
Бензин 0,7/0,2

4.1.3. Гидроочистка керосиновых фракций

Процесс предназначен для улучшения эксплуатационных свойств керосинов за счет снижения содержания в них сернистых, олефиновых соединений и других примесей, при этом повышается термическая стабильность, улучшаются характеристики их сгорания, стабильность цвета и хранения.

Совершенно очевидна необходимость удовлетворения всех требуемых эксплуатационных характеристик керосинов, обеспечивающих бесперебойную работу авиационных и ракетных двигателей. К числу важнейших из них относятся: теплота сгорания; плотность; термическая стабильность; противоизносные и низкотемпературные свойства; нагарообразование и др.

Сырье, режим и продукты. В зависимости от вида получаемого товарного топлива процессу гидроочистки керосинов подвергают фракции с различными пределами кипения: 130—230, 140—240, 160—240, 170—280, 195—315 °С. Наиболее массовое товарное топливо — это фракции прямой перегонки нефтей 130—240 и 140—230 °С, поэтому процесс гидроочистки керосинов будет рассмотрен ниже применительно к переработке данных фракций (табл. 4.6).

Таблица 4.6. Характеристика сырья гидроочистки керосиновых фракций

Показатели	Керосиновые фракции		
	130—230 °С (малосернистая нефть)	140—240 °С (сернистая нефть)	140—240 °С (высокосернистая нефть)
Плотность при 20 °С, кг/м^3	783	781	785
Фракционный состав, °С:			
н.к.	135	139	144
10 % (об.)	150	150	161
50 % (об.)	179	174	180
90 % (об.)	213	219	212
98 % (об.)	229	240	242
Вязкость (20 °С) $\eta \cdot 10^6$, м^2/с	1,33	1,3	1,3
Высота некоптящего пламени, мм	26	≥25	—
Температура, °С:			
вспышки	30	30	28
начала кристаллизации	−63	−60	−62
Иодное число, г I_2 на 100 г сырья	0,3	2,0	2,2
Содержание фактических смол, мг на 100 мл сырья	2,0	6,0	8—10
Содержание, % (мас.):			
ароматических углеводородов	18,0	18,0	20,0
серы общей	0,1	0,2	0,48
серы меркаптановой	Отсут.	0,004	0,01
Зольность, %, менее	0,003	0,003	0,003
Теплота сгорания (низшая), кДж/кг	43300	43100	43100
Термическая стабильность, мг на 100 мл сырья	8,0	8,1	8,5

Исходное сырье, направляемое на гидроочистку, должно соответствовать ГОСТу на товарную продукцию, за исключением следующих изменяющихся в процессе гидроочистки показателей: содержание общей и меркаптановой серы, а также фактических смол; термическая стабильность; иодное число.

Сырье должно храниться в резервуарах под «подушкой» инертного газа или непосредственно «с ходу» подаваться на установку.

Параметры гидроочистки. Гидроочистка керосина осуществляется на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом цеолитсодержащем катализаторе при следующих параметрах:

Давление, МПа ..... 2,5—3,0
Температура, °С:
начало цикла ..... 280—300
конец цикла ..... 340—360
Объемная скорость подачи сырья, ч$^{-1}$ ..... 2,5—3,0
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м^3/м^3 сырья ..... 100—300
Парциальное давление водорода, МПа 1,8

Для обеспечения требований к гидроочищенному керосину по содержанию сероводорода большое значение имеет режим работы стаби-

лизационной колонны. Рекомендуются следующие параметры работы колонны, исключающие необходимость щелочной очистки (защелачивания) и водной промывки:

Число тарелок ..... 20—25
Кратность орошения ..... 3—1
Давление в колонне, МПа 0,2
Температура, °С:
верх колонны ..... До 120
низ колонны 190
на входе сырья в колонну ..... ≥110

Приведенные в табл. 4.7 данные свидетельствуют о возможности производства высококачественных керосиновых компонентов из нефтей с различным содержанием серы.

Таблица 4.7. Свойства очищенных керосиновых фракций, полученных из нефтей с различным содержанием серы

Показатели	Керосиновые фракции при переработке нефти		
	малосернистой	сернистой	высокосернистой
Плотность при 20 °С, кг/м^3	777	777	778
Фракционный состав, °С:			
н.к.	135	120	140
10 % (об.)	140	138	159
50 % (об.)	179	172	180
90 % (об.)	213	212	210
98 % (об.)	229	225	240
Вязкость (20 °С) $\eta \cdot 10^6$, м^2/с	1,37	1.28	1,38
Высота некоптящего пламени, мм	26,0	≥25	—
Температура, °С:			
вспышки	28,0	28	28
начала кристаллизации	−62	−60	−60
Иодное число, г I_2 на 100 г сырья	0,1	0,5	0,5
Содержание фактических смол, мг на 100 мл сырья	1,0	≤4	4
Содержание, % (мас.):			
ароматических углеводородов	17,5	17,0	18,5
серы общей	0,02	≤0,1	≤0,1
серы меркаптановой	Отсут.	≤0,001	≤0,001
Теплота сгорания низшая, кДж/кг	43300	43100	43100
Термическая стабильность, мг на 100 мл сырья	3,0	3,0	3,0
Люминометрическое число	60	60	60

Примечание. В очищенном керосине должны отсутствовать сероводород, влага и механические примеси.

Характеристика продуктов. Основной продукт процесса гидроочистки — гидроочищенная керосиновая фракция.

В зависимости от характеристики сырья выход стабильного керосина может составлять 96—97 % (мас.) от сырья. Побочным продуктом гидроочистки является отгон (бензин) со следующей характеристикой:

Плотность, кг/м^3	720
Фракционный состав: перегоняется при температурах, °С:	
н.к.	60
10 % (об.)	70
50 % (об.)	90
90 % (об.)	120
98 % (об.)	130
Содержание общей серы, % (мас.)	0,01
Октановое число (МОЧ)	50
Давление насыщенных паров, МПа	0,067

Выход отгона зависит от температуры вспышки исходного сырья и режима процесса. При соблюдении требований к сырью и нормальном ведении процесса выход отгона составляет 1,5 % (мас.) от сырья. Если исходное сырье имеет высокую температуру вспышки (низкое содержание фракций, выкипающих до 150 °С), то в процессе гидроочистки отгон составит не выше 0,5 % (мас.). В этом случае ухудшаются условия отпарки сероводорода из гидрогенизата.

Побочными продуктами гидроочистки являются также углеводородные газы из стабилизационной колонны и сепаратора низкого давления, сероводород и отдуваемый водородсодержащий газ.

Выход сероводорода, содержащего до 2 % (об.) углеводородов, зависит в основном от содержания серы в исходном сырье.

Отдуваемый водородсодержащий газ характеризуется иногда высокой концентрацией водорода — 70—75 % (об.). Такой газ целесообразно использовать в качестве свежего водородсодержащего газа на установках гидроочистки дизельных топлив и масел.

Принципиальная схема установки гидроочистки керосина (например, Л-24-8) практически идентична описанной выше схеме гидроочистки бензиновых фракций.

Развитие процесса связано с разработкой и внедрением как двухступенчатых схем на неподвижном слое катализатора (на первой ступени происходит очистка от сернистых и азотистых соединений с применением металлического катализатора, на второй ступени — удаление ароматических углеводородов), так и схем с кипящим слоем катализатора.

Помимо термогидрокаталитических процессов очистки светлых нефтепродуктов от сернистых соединений широко используются сорбционные процессы. К числу наиболее распространенных относятся:

— процесс каталитической демеркаптанизации Merox фирмы UOP;

— процесс каталитической демеркаптанизации Fiber-Film фирмы «Meriham».

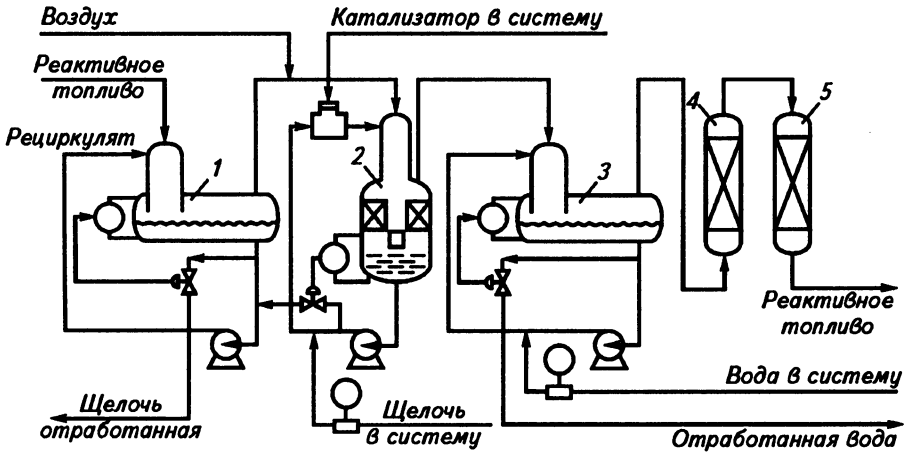


Рис. 4.2. Схема установки демеркаптанизации по технологии Fiber-Film фирмы «Merihам»:

1, 3 — промывочный аппарат; *2* — контактор Fiber-Film; *4, 5* — адсорбер

Процессы каталитической демеркаптанизации Merox и Merihам. Оба процесса предназначены для демеркаптанизации сжиженных газов и дистиллятных фракций (бензиновых, керосиновых и дизельных) за счет каталитического окисления меркаптанов в дисульфиды в присутствии щелочного раствора катализатора. Технологическое оформление процессов предусматривает предварительную щелочную абсорбционную очистку сырья кислородом воздуха в движущемся (процесс Merox) или на стационарном слое катализатора (процесс Merihам). В дальнейшем происходит очистка и сепарация продуктовой смеси при промывке и адсорбции. На 1 т сырья расходуется 0,5—1,0 г катализатора и не более 0,06 г 100%-й щелочи. На рис. 4.2 представлена принципиальная схема процесса Fiber-Film фирмы «Merihам».

Сырье (реактивное топливо) промывается раствором щелочи в аппарате *1* и поступает в контактор *2*, где осуществляется тесный контакт с щелочным катализатором в пучке длинных, малого диаметра волокон, которые соединены в цилиндре. Пары углеводородов проходят через эти волокна, пропитанные щелочным раствором и катализатором, происходит окисление меркаптанов, после чего углеводороды подвергают очистке в промывочном аппарате *3* и адсорберах *4* и *5*.

В мире по данной технологии работает 185 установок.

4.1.4. Гидроочистка дизельных фракций

ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Процесс предназначен для обеспечения необходимого уровня эксплуатационных характеристик дизельных топлив, определяемого сегодня в основном экологическими требованиями. Особое внимание уделяется экологической безопасности дизельных топлив. В большинстве промышленно развитых стран вопросы по ограничению содержания вредных веществ в выхлопных газах автомобилей — твердых частиц, оксидов углерода, серы и азота — решаются на государственном уровне. Снижению вредных выбросов способствует производство экологически чистых топлив.

В последние годы ЕЭС существенно ужесточает требования по качеству дизельного топлива (табл. 4.8).

Таблица 4.8. Требования ЕЭС к качеству дизельного топлива

Показатели	2000 г.	2005 г.	2008 г.
Цетановое число, не менее	51	51	54—58
Плотность при 15 °С, кг/м^3	820—845	825—845	825—830
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % (мас.), не более	11	11	2
Массовая доля серы, % (мас.), не более	0,035	0,005 и 0,001	0,001
Окислительная стабильность, г/м^3, не более	25	25	25
Смазывающая способность*, мкм, не более	460	460	460
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с	2,0—4,5	2,0—4,5	2,0—4,5
Фракционный состав: 95 % перегоняется до, °С	360	340—360	340—360
Стандарт по ограничению содержания вредных веществ в отработавших газах двигателей	Евро-3	Евро-4	Евро-5

* Смазывающая способность — скорректированный диаметр пятна износа.

С 1 января 2005 г. вступили в действие требования Евро-4, предусматривающие ограничение содержания серы в дизельном топливе не более 50 млн$^{-1}$. В настоящее время дизельное топливо с серой 50 млн$^{-1}$ выпускается в Швеции, Норвегии, Дании, Ирландии и Германии.

В США содержание серы в любых партиях дизельных топлив, подаваемых в автозаправочные станции автодорог, в настоящее время не долж-

но превышать 500 млн$^{-1}$. С сентября 2006 г. в соответствии с предписаниями EPA этот показатель снижен до 15 млн$^{-1}$. Правда, Национальная ассоциация нефтеперерабатывающих предприятий NPRA требует пересмотра этих предписаний и увеличения предельно допустимой нормы до 50 млн$^{-1}$ в связи с возможной нехваткой средств и времени на реконструкцию НПЗ.

В 2009 г. вступят требования на Евро-5, где планируется ограничить содержание серы в топливе до 10 млн$^{-1}$, полициклических ароматических углеводородов до 2 % (мас.). Будут ужесточены требования по 95%-й точке перегонки — не выше 340—350 °С и цетановому числу — до 54—58 ед. При этом топливо с содержанием серы до 10 ppm уже сегодня доступно во всех странах Европейского союза. Такое топливо выпускается уже в ряде стран: Швеции, Финляндии, Великобритании и Германии.

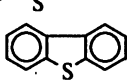
В ЕЭС предлагают к 2009 г. унифицировать требования к дизельному топливу для дорожных и внедорожных автотранспортных средств. К последним относятся тепловозы, трактора, суда. На их долю приходится около 10 % рынка, но их вклад в загрязнение атмосферы намного превосходит загрязнение от автотранспорта.

В странах Юго-Восточной Азии в последнем десятилетии достигнут значительный прогресс в улучшении качества топлив. Следует отметить, что каждая из азиатских стран имеет свои нормативные акты по качеству топлив, но в целом азиатские страны нацелены на приведение своих стандартов по топливу и выхлопам в соответствие с европейскими.

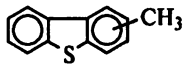
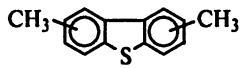
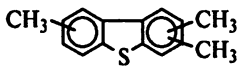
Такое качество дизельных топлив особенно трудно достижимо при вовлечении в переработку наряду с прямогонными фракциями газойлей термических и термокаталитических процессов с повышенным содержанием олефиновых, ароматических и сернистых соединений.

Удаление сернистых соединений из дизельных фракций существенно сложнее, чем из бензиновых, так как они менее реакционноспособны. Данные табл. 4.9 показывают, что переход от тиофенов к триметилдибензотиофенам на 2 порядка снижает скорость их разложения.

Таблица 4.9. Характеристика сернистых соединений

Соединение	Относительная скорость разложения	Температура кипения, °С
Тиофен 	100	85
Бензотиофен 	30	221
Дибензотиофен 	30	310

Продолжение

Соединение	Относительная скорость реакции	Температура кипения, °С
Метилдибензотиофен 	5	316—327
Диметилдибензотиофен 	1	332—343
Триметилдибензотиофен 	1	349—360

СЫРЬЕ И ПРОДУКТЫ

Типичным сырьем процесса гидроочистки дизельных топлив являются прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180—330, 180—360 и 240—360 °С из малосернистых, сернистых и высокосернистых нефтей (табл. 4.10).

В прямогонное сырье можно добавлять до 30 % дизельных фракций, полученных вторичной переработкой нефти. Большее содержание вторичных фракций требует специальной конструкции реактора и внесения в схему аппаратурного оформления реакторного блока некоторых изменений.

Таблица 4.10. Характеристика сырья гидроочистки дизельных топлив

Показатели	Малосернистая нефть (фр. 230—350 °С)	Сернистая нефть (фр. 230—350 °С)	Высокосернистая нефть (фр. 240—350 °С)
Плотность ρ_4^{20}, кг/м^3	855	850	858
Фракционный состав (ГОСТ): перегоняется при температуре, °С:			
н. к.	230	230	242
10 % (об.)	250	250	262
50 % (об.)	280	280	287
90 % (об.)	325	335	322
96 % (об.)	350	360	340
Температура, °С:			
вспышки	Не ниже 90	90	—
застывания	−15,0	−11,0	−9,0
Цетановое число	50	52	50
Иодное число, г I_2 на 100 г сырья	2—4	2—4	3,7
Содержание, % (мас.):			
общей серы	0,75	1,2—1,4	2,41
меркаптановой серы	0,0003	—	—

В сырье, поступающем на установку гидроочистки, содержание влаги не должно превышать 0,02—0,03 % (мас.). Повышенное содер-

жание влаги влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии, нарушает нормальный режим стабилизационной колонны.

Сырье не должно содержать механических примесей, так как, попадая в реактор, они скапливаются на катализаторе, снижая тем самым эффективность его работы.

Во избежание поликонденсации непредельных и кислородных соединений, содержащихся в сырье, в результате контакта последнего с кислородом воздуха снабжение установок гидроочистки сырьем следует организовать по схеме прямого питания или хранить его в промежуточных сырьевых парках в резервуарах под «подушкой» инертного газа. Контакт сырья с кислородом воздуха может привести к образованию отложений в системе реакторного блока (теплообменники, компрессоры, реакторы).

Основным способом обеспечения сверхнизкого содержания серы в дизельных топливах на уровне 15 млн$^{-1}$ считается сверхглубокая жесткая гидроочистка, проводимая при высоких давлениях (до 9,0—10 МПа), температурах в диапазоне 315—400 °С, при высоком расходе водорода и низких объемных скоростях движения нефтепродуктов на кобальтмолибденовых или алюмоннникельмолибденовых катализаторах. Примерами таких процессов могут служить разработки фирмы «Exxon-Mobil» .

Целевой продукт процесса — стабильный гидрогенизат — выход до 97 % (мас.), бензин — до 1,5 % (мас.), углеводородный газ — до 0,7 % (мас.), сероводород — до 2,5 % (мас.) и отдуваемый ВСГ.

Одной из наибольших помех в повышении качества суммарного дизельного топлива в настоящее время считается каталитический газойль (ЛКГ), который характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов, большой плотностью и низким цетановым числом. Поскольку отношение производства бензина к производству дизельного топлива меняется на НПЗ в пользу последнего, а низкокачественное печное топливо облагораживается до качества, присущего транспортному дизельному топливу, качество ЛКГ также должно быть повышено.

Подготовка сырья каталитического крекинга позволяет снизить содержание серы во всех продуктах каталитического крекинга: бензине, ЛКГ и в дымовых газах. Повышается выход бензина каталитического крекинга, и увеличивается рентабельность НПЗ. Однако даже при таком способе переработки сырья в ЛКГ остается слишком много ароматических углеводородов при слишком низком цетановом числе для того, чтобы его можно было полностью смешивать с суммарным дизельным топливом.

Для повышения цетанового числа ЛКГ требуется гидрирование полициклических и моноциклических ароматических углеводородов в насыщенные компоненты, а затем раскрытие колец. Гидрирование может

проводиться путем жесткого обессеривания, насыщения ароматических углеводородов и (или) гидрокрекинга.

Таким образом, к повышению качества ЛКГ (как, впрочем, и легких газойлей термических процессов) следует относиться как к части общей стратегии компаний и заводов по снижению содержания серы в товарной продукции.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ

На рис. 4.3 представлена принципиальная схема установки гидроочистки дизельного топлива. Существенных различий с блоком гидроочистки бензина установки риформинга практически нет.

Технологический режим и выход продуктов гидроочистки дизельного топлива представлены ниже:

Парциальное давление водорода в реакторе, МПа	3,0—4,0
Температура на входе в реактор, °С:	
в начале работы	350
в конце работы (до регенерации катализатора)	420
Содержание водорода в газе, % (об.)	80
Объемная скорость подачи сырья, ч	3,5—4,0
Взято, %:	
сырье	100
100%-й водород	0,4
Всего:	100,4
Получено, %:	
гидроочищенное дизельное топливо	96,9
бензиновый отгон	1,3
углеводородный газ	0,6
сероводород	1,2
потери	0,4
Всего	100,4

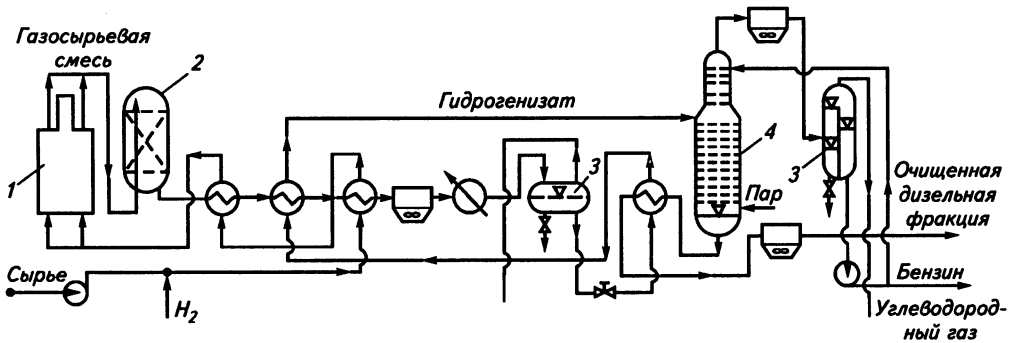


Рис. 4.3. Принципиальная схема установки гидроочистки дизельного топлива:

1 — печь; *2* — реактор; *3* — сепаратор; *4* — стабилизационная колонна

При таком режиме содержание серы в гидрогенизате может колебаться от 0,01 до 0,2 % (мас.).

Развитие технологии процесса гидроочистки среднедистиллятного сырья до содержания серы в гидрогенизате 10 млн$^{-1}$ идет по двум направлениям.

Первое направление — двухступенчатое гидрирование сырья, при котором сначала осуществляется гидроочистка до остаточного содержания серы 50—100 млн$^{-1}$ в присутствии сероустойчивого катализатора, а затем — дополнительное гидрирование на автономном блоке деароматизации в присутствии «благородного» платинового катализатора. Процесс, как правило, проводится при давлении 3—5 МПа, температуре 240—340 °С, объемной скорости подачи сырья 0,5—1,0 ч$^{-1}$. Типичным представителем такого типа процессов является Unicap (компания UOP).

Второе направление — одноступенчатое (в отдельных случаях — двухступенчатое) гидрирование на сероустойчивых катализаторах, как правило, никельмолибденовых или никельвольфрамовых. Этот вид процесса осуществляют при давлении 5—10 МПа, температуре 320—420 °С, объемной скорости подачи сырья 0,5—1,0 ч$^{-1}$. К числу таких процессов относится Sincat (компаний «Criterion» и «Lummus»). Аналогичные технологии предложены также другими фирмами: «Haldor Topse», «Sud Chemie», «Akzo Nobel» и др.

Вариант двухступенчатого гидрирования сырья на сероустойчивых катализаторах под относительно низким давлением принципиально может быть осуществлен на действующих российских установках типа Л-24-6, Л-24-7 при значительной их реконструкции, включающей оборудование установок крупногабаритными реакторами, дожимными компрессорами и др.

Выбор схемы процесса гидрообессеривания зависит от необходимого улучшения цетанового числа и от существующих на НПЗ технологических потоков.

На примере процесса Unionfining (фирмы UOP) рассмотрим возможные варианты:

— одноступенчатая установка с использованием катализатора из неблагородных металлов;

— двухступенчатая установка с использованием катализатора из благородных металлов.

Катализаторы из неблагородных металлов характеризует высокая активность при обессеривании и высокая стойкость к H_2S и аммиаку. Однако они имеют ограниченную активность в насыщении ароматических углеводородов. При заданном давлении и объемной скорости, чем выше активность в насыщении ароматических углеводородов, тем ниже должна быть рабочая температура. При повышении температуры желаемая степень насыщения ароматических углеводородов может ограничиваться условиями равновесия, как это видно на рис. 4.4. Чтобы

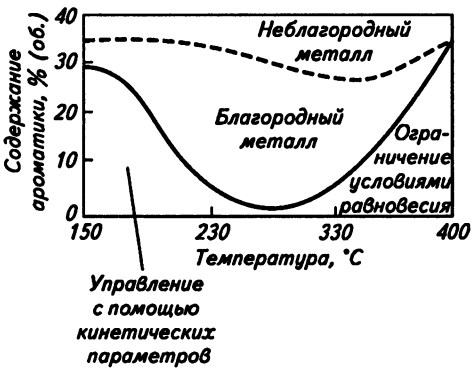


Рис. 4.4. Пределы восстановления ароматических углеводородов при давлении 4,9 МПа

компенсировать это влияние температуры, увеличивают рабочее давление в системе катализатора из неблагородных металлов с целью улучшения насыщающей способности катализатора. Гидрирующая активность катализаторов на основе благородных металлов намного выше активности их аналогов на основе неблагородных металлов. Однако для того чтобы сохранить свойственную им высокую активность, катализаторы на основе благородных металлов следует использовать в среде с низким содержанием аммиака и H_2S.

Технологическая схема процесса с катализаторами на основе неблагородных металлов аналогична схеме одностадийной установки гидроочистки, разработанной для обессеривания. Когда для этой цели предназначается катализатор на основе благородных металлов, фирма UOP использует двухступенчатую установку (рис. 4.5).

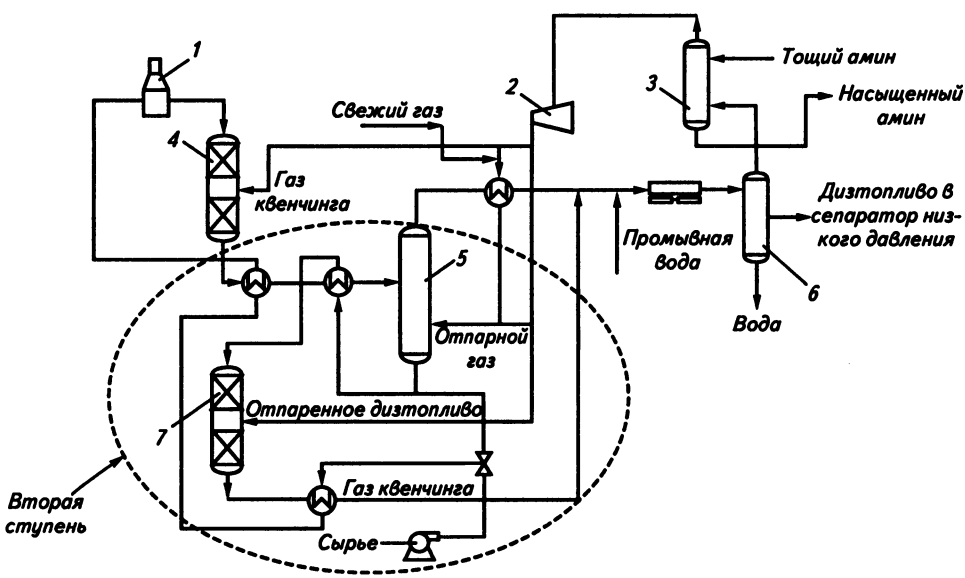


Рис. 4.5. Двухступенчатая установка Unionfining:

1 — печь подогрева сырья реактора; *2* — компрессор рециркулирующего газа; *3* — аминовый скруббер; *4* — реактор первой ступени; *5* — горячая отпарная колонна; *6* — сепаратор высокого давления; *7* — реактор второй ступени

Технологическая схема первой ступени реакции по существу идентична одноступенчатой схеме с катализаторами на основе неблагородных металлов. Продукт реактора первой ступени после теплообмена входит в отпарную колонну, где для удаления H_2S, NH_3 и легких погонов из гидроочищенного продукта используется рециркулирующий газ. Верхний продукт отпарной колонны далее охлаждается и промывается конденсатом, чтобы удалить соли аммония, которые могли бы загрязнить конечный воздушный холодильник продукта. Охлажденный продукт затем подвергается однократному испарению в холодном сепараторе высокого давления. Газы после однократного испарения направляют в аминовый скруббер для удаления H_2S, а затем — в емкость на приеме компрессора рециркулирующего газа. Гидроочищенный продукт, выходящий из горячей отпарной колонны, снова отдает теплоту продукту первой ступени реакции и объединяется с рециркулирующим газом прежде, чем попадет во вторую ступень реакции. Теплоту реакции второй ступени снова отбирают от продукта реакции через теплообмен с объединенной смесью, поступающей в реактор. Затем продукт второй ступени дополнительно охлаждается, разделяется в сепараторах высокого и низкого давления.

Технологические параметры процесса: сырьевая смесь ПФ-ЛКГ-ГК* — 1,2 % (мас.) серы, продолжительность цикла 2 года, объемная скорость подачи сырья 0,9 $ч^{-1}$, производительность 1,5 млн т/год, содержание серы в дизельном топливе 5 $млн^{-1}$; давление в реакторе 4,2 МПа.

Реактор второй ступени, добавленный к существующей установке гидроочистки, делает двухступенчатый процесс особенно хорошим объектом для реконструкции там, где существующие установки гидроочистки дистиллятов под высоким давлением не позволяют получать продукт более высокого качества в соответствии с новыми требованиями ТУ.

Учитывая практические аспекты производства дизтоплива со сверхнизким содержанием серы, можно сделать следующие выводы.

1. Наступило время изменений спецификаций (технических условий на качество) дизтоплива в России. При этом основной целью будет снижение содержания серы. Перспективы изменения цетанового числа, плотности, температуры выкипания 95%-й фракции и т. д. могут оказаться не такими уж отдаленными.

2. Возможность реконструкции существующей установки для производства дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы (ДСНС) будет во многом зависеть от ее устройства и рабочих условий. Многие НПЗ могут найти, что большая реконструкция их существующей одно-

---

* ПФ — прямогонная фракция; ЛКГ — легкий газойль каталитического крекинга; ГК — газойль коксования.

ступенчатой установки не является самым практичным решением по производству ДСНС. Для многих более выгодной будет реконструкция с интеграцией второй стадии или со строительством новой установки в качестве второй стадии для доочистки.

3. Более жесткий режим работы, необходимый для производства ДСНС, может отрицательно повлиять на его выход и привести к повышенному потреблению энергоносителей.

4. При производстве ДСНС НПЗ фактически придется производить топливо для транспорта, аналогичное химически чистым продуктам. Поэтому работа на установке станет намного сложнее.

Все вышеперечисленное существенно повлияет на НПЗ и инфраструктуру системы распределения. Потребуются дополнительные резервуары, утилизация отходов, загрузка (выгрузка) катализаторов, методы распределения и т. д.

В заключение следует отметить, что производство ДСНС будет сложным и дорогостоящим. Решение каждого НПЗ и его расходы будут разными. НПЗ будут вынуждены работать с поставщиками технологий и катализаторов, чтобы выработать решения, которые дадут максимальную гибкость для удовлетворения постоянно изменяемых и все более жестких технических условий на дизельное топливо.

4.1.5. Гидроочистка вакуумных дистиллятов

Вакуумные дистилляты — традиционное сырье для процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга и производства масел. Качество вакуумных газойлей определяется глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. Вакуумные газойли 350—500 °С содержат незначительное количество металлоорганических соединений и асфальтенов. Их коксуемость составляет 0,1—0,2 % (мас.).

Влияние содержащихся в сырье металлов, азотистых соединений и серы проявляется в снижении активности работы катализатора из-за отложения кокса и необратимого отравления металлами.

Гидроочистка вакуумного газойля 350—500 °С может проводиться на оборудовании, аналогичном для гидроочистки дизельных топлив (рис. 4.6). При давлении 5 МПа, температуре 360—380 °С и объемной скорости сырья 1—1,5 $ч^{-1}$ достигается 89—96%-я глубина обессеривания; содержание азота снижается на 20—30, металлов — на 75—85, а коксуемость — на 65—70 %.

Гидроочистку тяжелых дистиллятов термических процессов (коксования, висбрекинга) обычно проводят в смеси с прямогонными дистиллятами в количестве до 30 %.

Гидроочистка вакуумных дистиллятов (350—500 °С) предназначена прежде всего для снижения содержания серы в дистиллятах, что приводит к снижению содержания серы в продуктах каталитического крекин-

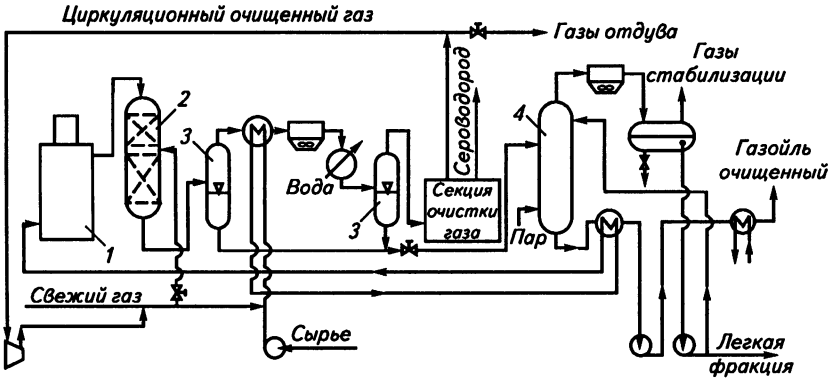


Рис. 4.6. Принципиальная схема секции гидроочистки вакуумного газойля установки Г-43-107:

1 — печь; *2* — реактор; *3* — сепаратор; *4* — колонна стабилизации

га. С увеличением давления в процессе до 9,0—11,0 МПа содержание серы в гидрогенизате может уменьшиться до 200—300 ppm. Учитывая, что гидроочистка вакуумных дистиллятов процесс дорогостоящий, на некоторых заводах предпочитают строить установки гидрооблагораживания продуктов каталитического крекинга, прежде всего бензина и легкого газойля. В этом случае надо понимать, что гидрооблагораживание продуктов приводит к их некоторым потерям от очистки, тяжелый газойль, как правило, не подвергается гидроочистке. Кроме того, гидроочистка вакуумного газойля приводит также к увеличению выхода продуктов каталитического крекинга (табл. 4.11).

Таблица 4.11. Влияние гидроочистки на показатели работы установки каталитического крекинга FCC

Показатели	Без гидроочистки	Уровень снижения содержания серы в сырье FCC, %		
		90	98	99
Выход продукта, % (мас.):				
H_2S	1,1	0,1	0,0	0,0
C_2	3,3	3,5	3,2	2,8
$C_3 + C_4$	16,3	17,6	18,7	19,9
бензин (широкая фракция)	48,3	51,5	52,5	53,6
легкий каталитический газойль	16,7	15,7	15,0	14,0
тяжелый газойль	9,0	6,6	5,9	5,2
кокс	5,4	5,0	4,7	4,4
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0
Конверсия, % (об.)	74,3	77,7	79,1	80,8
Октановое число бензина:				
ИОЧ	93,2	93,0	92,9	92,7
МОЧ	80,5	80,8	81,1	81,0

Продолжение

Показатели	Без гидроочистки	Уровень снижения содержания серы в сырье FCC, %		
		90	98	99
Цетановое число каталитического газойля	25,7	25,7	26,4	26,5
Содержание серы в продуктах FCC, млн$^{-1}$:				
в бензине	3600	225	55	18
в легком каталитическом газойле	29700	3400	900	300
в декантате	57800	11000	3000	1100
в коксе	30300	5700	1554	516
Выбросы SO_x, млн$^{-1}$	2030	410	120	42

Промышленные установки гидроочистки вакуумного газойля перерабатывают различные виды сырья в широком диапазоне уровней удаления серы и азота. Представленные в табл. 4.12 данные по работе установок гидроочистки вакуумного газойля пересчитаны на одинаковое сырье для получения сопоставимых результатов подготовки сырья.

Таблица 4.12. Влияние гидроочистки на качество сырья процесса FCC

Характеристика продукта	Без гидроочистки	Уровень снижения содержания серы в сырье FCC, %		
		90 (P = 6,3 МПа)*	98 (P = 7 МПа)*	99 (P = 7 МПа)*
Плотность, г/см^3	0,931	0,913	0,905	0,898
Содержание:				
серы, % (мас.)	2,6	0,25	0,06	0,02
азота, млн$^{-1}$	880	500	450	400
металлов (Ni+V), млн$^{-1}$	1	<1	<1	<1
Коксуемость, % (мас.)	0,4	0,25	0,1	0,1
Добавка водорода, % (мас.) от сырья	0	0,51	0,74	0,94

* Рабочее давление.

В табл. 4.12 представлена характеристика гидроочищенного сырья каталитического крекинга FCC для четырех уровней подготовки сырья.

Как можно видеть из этой таблицы, плотность продуктов снижается, что показывает насыщение сырья водородом по мере снижения содержания серы в продукте с 2,6 до 0,02 % (мас.). Условия проведения гидроочистки меняются в диапазоне рабочих давлений от 6 МПа для варианта снижения содержания серы на 90 % до 7,03 МПа для вариантов снижения содержания серы на 98 и 99 %.

Гидроочистка сырья процесса FCC улучшает эксплуатационные ха-

рактеристики установки каталитического крекинга FCC следующим образом:

— повышается конверсия сырья в бензин и более легкие продукты;
— увеличивается выход бензина;
— снижается выход легкого каталитического газойля и декантата;
— уменьшается выход кокса.

Окончательное решение о выборе той или иной технологии подготовки сырья для процесса каталитического крекинга следует принимать на основании экономического анализа. Для этого необходима не только количественная оценка изменений в работе установок каталитического крекинга на гидроочищенном сырье, но и расчет необходимой глубины гидроочистки сырья FCC с расстановкой приоритетов (важнее конверсия или содержание серы в продуктах), а также определение экономических показателей строительства и эксплуатации установок подготовки сырья FCC.

Основным продуктом гидроочистки вакуумных дистиллятов является гидрогенизат— сырье процесса гидроочистки. В процессе также образуются дизельная фракция, бензиновый отгон и углеводородные газы. Материальный баланс приведен ниже:

Взято, % (мас.):	
сырье	100,0
водород 100%-й	0,65
всего	100,65
Получено, % (мас.):	
гидрогенизат	86,75
дизельная фракция	9,2
бензиновый отгон	1,3
углеводородный газ	1,5
сероводород	1,5
потери	0,4
всего	100,65

Дизельная фракция по всем своим параметрам является компонентом товарного дизельного топлива, бензиновый отгон — побочный продукт с низким октановым числом.

Важнейшим направлением развития процесса гидроочистки вакуумных газойлей можно считать расширение применения катализаторов на базе АКМ с улучшенным соотношением компонентов и усовершенствованием пористой структуры носителя, а также комбинированных катализаторов Ni—Mo/цеолит + аморфный $SiO_2 + Al_2O_3$. Эти катализаторы имеют удлиненный жизненный цикл, способствуют более глубокому удалению азота и серы, повышают производительность процесса и имеют повышенную избирательность действия по отношению к средним дистиллятам.

Гидроочистка масляных рафинатов (продукта экстракции вакуум-

ных дистиллятов) применяется в основном для осветления и улучшения их стабильности против окисления; одновременно уменьшается их коксуемость и содержание серы; индекс вязкости несколько увеличивается (на 1—2 единицы); температура застывания масла повышается на 1—3 °С. Выход базовых масел составляет более 97 % (мас.).

Типовые установки гидроочистки масел и парафинов (типа Г-24/1 производительностью 360 тыс. т/год) включают до пяти технологических потоков.

Установки гидроочистки масел отличаются от гидроочистки дизельных топлив только способом стабилизации гидрогенизата: отгонка углеводородных газов и паров бензина осуществляется подачей водяного пара; затем стабильное масло подвергается осушке в вакуумной колонне под давлением 13,3 кПа.

Технологический режим процесса гидроочистки масляных рафинатов следующий (катализатор АКМ или АНМ):

Температура в реакторе, °С	280—325
Давление в реакторе, МПа	3,5—4,0
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,5—3,0
Кратность циркуляции ВСГ, $м^3/м^3$:	
для дистиллятного рафината	250—300
остаточного	500—600
Содержание H_2 в ВСГ, % (об.)	75—85

4.1.6. Гидроочистка нефтяных остатков

В данном разделе необходимо подчеркнуть различия между гидроочисткой и гидрокрекингом.

Гидрокрекингом, по установившемуся положению в литературе, считается процесс крекинга в присутствии водорода, когда *деструкции с уменьшением размера молекул подвергается более 10 % сырья; до 10 % сырья — процесс гидроочистки, 10—50 % — легкий гидрокрекинг (ЛГК), 50 % и более — гидрокрекинг под давлением.* Различие достаточно условное, поэтому в литературе встречается много путаницы и смешивания понятий. В этом издании будем пользоваться вышеприведенной классификацией.

В современной мировой нефтепереработке наиболее актуальной и сложной проблемой считается гидрооблагораживание нефтяных остатков — гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20—55 %.

Трудности, которые возникают при разработке таких процессов, связаны не с осуществлением самих химических реакций гидрогенолиза или крекинга, а в основном с сопутствующим в каталитических процессах явлением необратимого отравления катализаторов металлоорганическими соединениями сырья.

Для квалифицированной переработки нефтяных остатков очевидна целесообразность внедрения комбинированного процесса деметаллизации с гидроочисткой.

Для переработки гудронов с содержанием металлов >300 г/т БАШНИИНП был разработан комбинированный процесс, включающий деасфальтизацию гудрона бензином или бутаном с последующей гидроочисткой деасфальтизатов в реакторе со стационарным слоем широкопористого катализатора.

Процесс деасфальтизации углеводородными растворителями обеспечивает получение остаточного продукта, практически не содержащего асфальтенов со всеми сопутствующими им металлами. Деасфальтизат характеризуется значительно меньшим содержанием металлов, существенно понижена коксуемость относительно исходного гудрона. Процесс позволяет перерабатывать сырье более широкого состава. Получаемый деасфальтизированный остаток (ДАО) подвергается гидроочистке под давлением 10,0—12,0 МПа в стационарном слое катализатора.

Данные по материальному балансу гидроочистки деасфальтированных гудронов представлены в табл. 4.13.

Таблица 4.13. Материальный баланс гидроочистки деасфальтированных гудронов арланской (I) и смеси западносибирских нефтей (II)

Показатели	I	II
Поступило:		
ДАО	100,0	100,0
водород	1,2	1,0
Итого	101,2	101,0
Получено, % (мас.):		
газ C_1—C_3	1,7	1,2
газ C_4	0,6	0,5
аммиак	0,1	0,1
сероводород	3,1	1,8
фр. C_5—200 °С	4,8	2,8
фр. > 200 °С	90,9	94,6
Итого	101,2	101,0

При переработке гудрона арланской нефти получается 70—85 % ДАО. Длительность непрерывной работы катализатора при гидроочистке ДАО составляет 5—8 тыс. ч. Содержание серы в гидрогенизате — 0,7—1,0 % (мас.).

При переработке гудрона товарной смеси западносибирских нефтей получается 65—90 % ДАО. Длительность непрерывной работы катализатора при гидроочистке ДАО составляет 8—10 тыс. ч. Содержание серы в гидрогенизате — 0,5—0,8 % (мас.).

Комбинирование гидроочистки с предварительной деасфальтизацией расширяет возможности выбора условий переработки, в частности в

направлении снижения давления при гидроочистке до 7—10 МПа с сохранением высоких технико-экономических показателей переработки.

Современные промышленные установки гидроочистки нефтяных остатков различаются в основном по схемам реакторных блоков. Можно выделить следующие варианты:

1) гидроочистка в одном многослойном реакторе с использованием в начале процесса крупнопористых металлоемких катализаторов и затем катализаторов с высокой гидрообессеривающей активностью;

2) гидроочистка в нескольких реакторах со стационарным слоем катализатора, из которых головной (предварительный) реактор предназначен для деметаллизации и деасфальтизации сырья на дешевых металлоемких (часто нерегенерируемых) катализаторах, а последний (или последние) — для гидроочистки деметаллизированного сырья;

3) гидроочистка в реакторе с трехфазным псевдоожиженным слоем катализатора, который позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим реагирования и поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счет непрерывного вывода из реактора части катализатора и замены его свежим или регенерированным.

Из промышленно-освоенных процессов оригинальным, наиболее технологически гибким и достаточно эффективным является процесс гидроочистки тяжелых нефтяных остатков, разработанный IFP. Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 4.7.

Реакторный блок установки состоит из поочередно работающих защитных реакторов *2* и *3*, двух последовательно работающих основных реакторов *4* и *5* глубокой гидродеметаллизации и двух последовательно работающих реакторов гидроочистки *6* и *7*. Защитные реакторы *2* и *3* работают в режиме взаимозаменяемости: когда катализатор в работающем реакторе потеряет свою деметаллизирующую активность, переключают на другой резервный реактор без остановки установки. Продолжительность непрерывной работы реакторов составляет: защитных — 3—4 месяца, остальных — 1 год.

Исходное сырье (мазуты, гудроны) смешиваются с ВСГ, реакционная смесь нагревается в печи *1* до требуемой температуры, затем сырье последовательно проходит защитный и основные реакторы гидродеметаллизации и реакторы гидроочистки. Продукты гидроочистки подвергаются горячей сепарации в горячем и холодном газосепараторах, далее стабилизации и фракционированию в атмосферных и вакуумных колоннах.

В качестве катализатора в процессе используется модифицированный гидрирующими металлами оксид алюминия, обладающий высокой металлоемкостью (катализатор имеет шероховатую поверхность с порами в форме «ежа»).

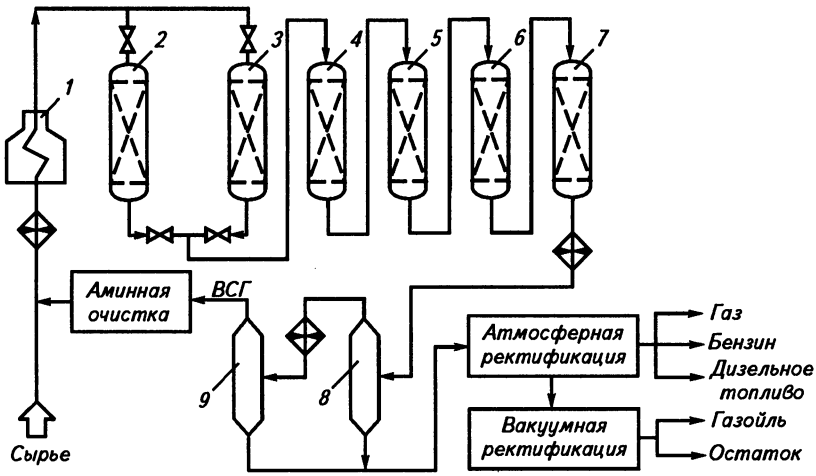


Рис. 4.7. Принципиальная схема установки гидроочистки нефтяных остатков (IFP):

1 — печь; *2, 3, 6, 7* — реакторы гидроочистки; *4—5* — реакторы деметаллизации; *8* — колонна горячей сепарации ВСГ; *9* — колонна холодной сепарации ВСГ

Степень очистки от серы и металлов до 90 %. Образуется от 12 до 25 % бензина и дизельного топлива.

Термогидрообработка для подготовки сырья каталитического крекинга (мазутов, деасфальтизатов, а также гудронов) — высокоэффективный промышленный метод, позволяет решить ряд технологических, экологических и экономических проблем:

— уменьшить содержание металлов и серы в сырье и обеспечить получение малосернистых продуктов каталитическим крекингом, а также снизить выброс оксидов серы в атмосферу;

— снизить коксуемость сырья;

— повысить выход целевых фракций и уменьшить расход катализатора на установках каталитического крекинга.

Наиболее широко распространенная технология подготовки сырья для процесса каталитического крекинга — его гидроочистка.

Для подготовки сырья, перерабатываемого на установках каталитического крекинга, применяют обработку тяжелых нефтяных фракций, мазутов и гудронов водородом на дешевых катализаторах. Процесс проводят под давлением водорода 10—15 МПа при температурах 300—400 °С. При этом происходит разложение металлсодержащих компонентов с выделением металла на катализаторе, а также удаление некоторой части серы и азота в виде сероводорода и аммиака.

При температурах менее 360 °С степень удаления никеля выше, чем ванадия. По мере повышения температуры при низкой объемной ско-

рости степень удаления никеля становится меньше, чем ванадия, что объясняется различной скоростью адсорбции металлсодержащих молекул на поверхности катализатора.

Содержащийся в порфирине ванадий прочно связан с кислородом, который, в свою очередь, образует прочные связи с поверхностью катализатора, облегчая удаление ванадия. При низких температурах и объемной скорости 0,5 $ч^{-1}$ содержание асфальтенов снижается незначительно. При 320—340 °С максимальная степень удаления асфальтенов не превышает 20 %. Однако по мере повышения температуры реакции степень удаления асфальтенов повышается и при 420 °С и объемной скорости 0,75 $ч^{-1}$ достигает 62 %.

В промышленности нашел применение ряд процессов гидроочистки остаточного сырья. Рассмотрим некоторые из них.

Процесс RCD разработан фирмой UOP для гидроочистки остаточных нефтяных фракций. Сырье вместе со свежим водородом и циркулирующим газом подогревают и подают в реактор, в котором на неподвижном катализаторе происходит очистка от сернистых и азотных соединений предшественников кокса и металлов.

Обработку сырья проводят в двух последовательно соединенных реакторах со стационарными слоями катализаторов двух типов. Оба катализатора обладают обессеривающей активностью, однако для катализатора в первом реакторе характерна более высокая деметаллизирующая активность и высокая адсорбционная емкость по металлам, а для катализатора во втором реакторе — повышенная гидрообессеривающая активность. Количество катализатора в системе зависит от типа сырья, условий проведения процесса и необходимой продолжительности пробега установки. Процесс протекает при давлении 10—15 МПа, температуре 343—472 °С и объемной скорости подачи сырья 0,2—1 $ч^{-1}$.

В табл. 4.14 приведены показатели процесса RCD при использовании в качестве сырья мазута и гудрона.

Таблица 4.14. Характеристики процесса RCD при использовании в качестве сырья мазута и гудрона

Показатель	Сырье	
	мазут	гудрон
Плотность, г/$см^3$	0,9639	1,0195
Содержание, % (мас.):		
S	3,6	4,7
N	0,2	0,31
металлы (Ni+V), мг/кг	44	95
Выход фракций, % (об.):		
C_5—177 °С	2,3	3,4
177—343 °С	6,8	9,7
343—538 °С	56,7	30,8
>538 °С	36,1	60,0

Характеристика фракции 343—538 °С (сырье — мазут и гудрон) приведена ниже:

Плотность, г/см^3	0,8967	0,9279
Содержание:		
S, % (мас.)	0,2	0,4
N, % (мас.)	0,1	0,1
Ni+V, мг/кг	<0,5	<0,5
Коксуемость по Конрадсону, % (мас.)	0,2	0,2

В промышленных условиях процесс RCD сочетают с процессом Demex, что позволяет сырье, очищенное от металлов, превратить в высококачественный продукт для каталитического крекинга или для гидрокрекинга; коксуемость сырья снижается на 90 %, содержание металлов — на 99 %.

Процесс RDS и VRDS фирмы «Shevron» предназначен для очистки остаточного сырья (мазутов и гудронов) от серы, азота, асфальтенов и металлов с целью получения сырья для каталитического крекинга или маловязкого компонента низкосернистого котельного топлива. Гидрообработку сырья осуществляют в проточном реакторе на специальном катализаторе при умеренных температуре и давлении. Специальные катализаторы сохраняют активность и селективность даже после отложения на них металлов; продолжительность работы катализатора составляет 6—12 мес.

Процесс фирмы «Unocal Corp» предназначен для облагораживания мазутов и гудронов с целью получения сырья для каталитического крекинга, гидрокрекинга и коксования. Процесс протекает в реакторах со стационарным слоем катализатора. Сырье и циркулирующий водород после подогрева подаются в форреактор, в котором в тонком слое катализатора удаляются примеси солей и твердые частицы. После этого сырье поступает в несколько последовательно соединенных реакторов с основным катализатором.

4.2. Гидрокрекинг

4.2.1. Основы процесса

ТИПЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ГИДРОКРЕКИНГА

Гидрокрекинг — один из самых быстроразвивающихся процессов нефтепереработки. Достаточно сказать, что мощности установок гидрокрекинга за последние 20 лет выросли в мире в 4 раза и достигли почти 250 млн м^3 сырья в год. Процесс позволяет путем подбора соответствующих катализаторов и параметров технологического режима получать практически из любого углеводородного сырья высокий выход широко-

го ассортимента высококачественных компонентов основных нефтепродуктов — сжиженных газов, реактивных и дизельных топлив, компонентов масел и др.

Отличие гидрокрекинга от гидроочистки в том, что он включает процессы, в которых более 10 % сырья подверглось деструкции с уменьшением размера молекул.

Процессы гидрокрекинга в зависимости от степени конверсии подразделяются на легкий (мягкий) гидрокрекинг (ЛГК) и глубокий (жесткий). Соответственно степень конверсии в первом случае составляет 10—50 %, а во втором — более 50 %.

Первая группа процессов предназначена как для подготовки сырья для последующей переработки, так и для увеличения выхода «светлых» нефтепродуктов. Вторая группа процессов используется исключительно для повышения выхода «светлых» нефтепродуктов.

Гидрокрекинг нефтяных дистиллятов и остатков с целью получения «светлых» нефтепродуктов принадлежит к относительно новым деструктивным процессам переработки нефти. Широкое распространение этот процесс получил в США. Основное достоинство гидрокрекинга — возможность переработки как дистиллятного, так и остаточного сырья с получением высококачественных продуктов (сжиженных газов, высокооктановых бензинов, низкозастывающего дизельного и реактивного топлива). Гидрокрекинг — единственный вторичный процесс нефтепереработки, позволяющий заметно расширить ресурсы реактивного топлива.

Большинство процессов гидрокрекинга рассчитано на переработку дистиллятного сырья (тяжелые атмосферные и вакуумные газойли, газойли крекинга и коксования, деасфальтизаты). Гидрокрекинг характеризуется высокой селективностью и гибкостью: при незначительном изменении условий процесса существенно изменяется характер продуктов. Например, в процессе Unicracking на одном и том же катализаторе можно получать максимальные количества различных целевых продуктов только путем изменения условий фракционирования, температуры реакции и производительности.

Для получения максимального количества реактивного или дизельного топлива обычно используют одноступенчатую схему гидрокрекинга. По мере ухудшения качества сырья применяют двухступенчатую схему. При переработке сырья по двухступенчатой схеме выход дизельного или реактивного топлива меньше, чем при одноступенчатой. Однако двухступенчатая схема обладает большей гибкостью, что позволяет перерабатывать дистиллятное сырье любого качества, а также почти без изменения производительности установки переходить от выработки максимального количества дизельного топлива к выработке максимального количества реактивного топлива. Для получения максимального количества бензина обычно используют двухступенчатую схему гидрокрекинга. Однако в ряде случаев значительный выход

бензина может быть достигнут и при одноступенчатой схеме с рециркуляцией остатка.

В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1) легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;

2) гидрокрекинг вакуумных дистиллятов под давлением с целью получения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;

3) гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Химические реакции, протекающие в процессе гидрокрекинга, во многом идентичны реакциям каталитического крекинга. Однако присутствие водорода тормозит все реакции, протекающие через промежуточное образование олефинов.

При проведении процесса гидрокрекинга протекают следующие основные химические реакции:

— гидрогенолиз серо-, азот- и кислородсодержащих органических соединений с образованием сероводорода, аммиака и воды;

— гидрирование непредельных и ароматических углеводородов с образованием нафтеновых и парафиновых углеводородов;

— крекинг высокомолекулярных и нафтеновых соединений;

— деалкилирование циклических структур;

— изомеризация парафиновых углеводородов.

Основные химические реакции и образующиеся углеводороды при гидрокрекинге нефтяного сырья приведены в табл. 4.15.

Таблица 4.15. Основные реакции и продукты гидрокрекинга углеводородов нефтяного сырья

Исходные углеводороды	Реакция	Образующиеся углеводороды
Парафиновые	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтеновые моноциклические	Раскрытие кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны C_6—C_8 и низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтеновые бициклические	То же	То же

Продолжение

Исходные углеводороды	Реакция	Образующиеся углеводороды
Алкилароматические	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование	Алкилароматические C_8—C_9, низкокипяшие изопарафиновые и нафтеновые
Нафтеноароматические	Раскрытие кольца	То же
Полициклические	Гидрирование	»
Олефины	Изомеризация, разрыв цепи, гидрирование	Низкокипящие парафиновые изостроения

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОКРЕКИНГА

Материальный баланс процесса и качество продуктов в значительной степени зависят от свойства катализатора: соотношения и активности его гидрирующей и кислотной функций. В зависимости от целевого назначения процесса применяют катализаторы с преобладанием или гидрирующей, или крекирующей функции. При этом образуются продукты соответственно или легкого, или глубокого гидрокрекинга.

Катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, как правило, состоят из следующих основных компонентов:

1) кислотного компонента (аморфного или кристаллического алюмосиликата, обеспечивающего расщепляющую и изомеризующую функции катализатора);

2) металла или сочетания металлов в восстановленной, оксидной или сульфидной форме, обеспечивающих гидрирующую и расщепляющую функции;

3) связующего, обеспечивающего механическую прочность и оказывающего влияние на формирование пористой структуры катализатора.

Бифункциональность катализаторов гидрокрекинга определяется химизмом превращения углеводородов, входящих в состав сырья (гидрогенолиз алканов и нафтеновых углеводородов, гидродеалкилирование алкилполициклических соединений, гидрирование ароматических углеводородов, гидрогенолиз гетероорганических соединений).

Иллюстрацией бифункциональности катализаторов гидрокрекинга может служить механизм превращения парафинов и олефинов (рис. 4.8).

На практике для гидрокрекинга вакуумного сырья применяют два типа катализаторов: аморфные (оксидно-сульфидные или металлосиликатные) и цеолитсодержащие.

Опубликованные патентные и рекламные данные по промышленным катализаторам показывают, что катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля различных фирм достаточно сильно различаются по хи-

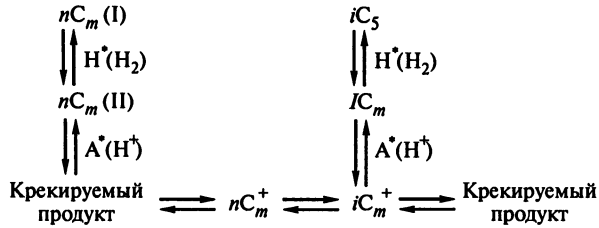


Рис. 4.8. Механизм гидрокрекинга:

nC_m (I) — парафин; nC_m (II) — олефин; nC_m^+ — карбоний-ион; H* — гидрирующие, дегидрирующие центры; A* — кислотные центры; iC_5 — изопентан

мическому составу, но, как правило, в качестве гидрирующих металлов содержат Ni(Co) и Mo(W).

В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галогены.

Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняют кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Таким образом, полифункциональные катализаторы гидрокрекинга с оптимальной гидрирующей и высокой кислотной активностями обеспечивают:

1) небольшой выход легких парафинов C_1—C_3;

2) высокое содержание *i*-C_4 (до 70—80 %) в бутановой фракции;

3) высокое содержание изомеров (до 95 %) во фракциях C_5—C_6, что обеспечивает ИОЧ легкого бензина (до 85 %) на уровне 86—88;

4) содержание во фракции C_7+ до 50 % нафтеновых углеводородов (прекрасное сырье для риформинга);

5) высокое содержание изопарафинов и низкое — бициклических ароматических углеводородов в керосиновых фракциях, что делает их высококачественным топливом для реактивных двигателей;

6) малое содержание ароматических углеводородов в дизельных фракциях, которые преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана и имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания.

Большое значение уделяется в настоящее время катализаторам на цеолитной основе, обладающим высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью.

В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют, кроме азотистых оснований, асфальтены, и прежде всего содержащиеся в них металлы, такие как никель и ванадий. Поэтому гидрокрекинг сырья, содержащего значительное количество гетеро- и металлоорганических соединений, вынужденно проводят в две и более ступеней. На первой ступени в основном проходит гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов (а также деметаллизация). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени облагороженное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью.

При гидрокрекинге нефтяных остатков исходное сырье целесообразно подвергнуть предварительной деметаллизации и гидрообессериванию на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоемкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностью.

В процессе селективного гидрокрекинга в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул нормальных парафинов. Дегидро-гидрирующие функции в таких катализаторах выполняют те же металлы и соединения, что и в процессах гидроочистки.

Одно из основных направлений совершенствования гидрокрекинга дистиллятного сырья — создание высокоэффективных стабильных, легко регенерируемых катализаторов. В настоящее время наряду с модернизированными аморфными катализаторами широко применяются цеолитные катализаторы. Использование цеолитных катализаторов в процессах гидрокрекинга, направленное на максимальное производство бензина, позволяет перейти от двухступенчатой схемы к квазиодноступенчатой, т. е. исключить стадию фракционирования после первой ступени. Цеолитсодержащие катализаторы обеспечивают максимальный выход средних дистиллятов, высокую гибкость и возможность проведения процессов в более мягком режиме.

Однако широкое внедрение гидрокрекинга сдерживается высокими капиталовложениями и эксплуатационными затратами, обусловленными необходимостью проведения процесса при высоком давлении и с большим расходом водорода. В этой связи интенсивно применяются процессы легкого гидрокрекинга (ЛГК), которые позволяют при умеренном давлении (менее 10 МПа) получать достаточно высокий выход средних дистиллятов и значительное количество высококачественного сырья ККФ. Современные катализаторы гидрокрекинга дают возможность реализовать этот процесс на обычных установках гидроочистки вакуумного газойля при их небольшой реконструкции.

Гидрокрекинг является одним из наиболее перспективных процессов деструктивной переработки тяжелого дистиллятного и остаточного сырья. В последние годы резко интенсифицируются работы по совершенствованию процессов гидрокрекинга остатков, основанных на использовании реакторов со стационарным, кипящим или суспендированным слоем катализаторов. Однако вследствие высокой скорости дезактивации катализаторов примесями, содержащимися в остаточном сырье, прямой гидрокрекинг на стационарном слое неэкономичен. Предотвратить снижение активности катализаторов гидрокрекинга остатков можно двумя способами.

1. Эксплуатация установок гидрокрекинга в режиме низких степеней превращения — варианты легкого гидрокрекинга (ЛГК) с переработкой остатков на установках гидрообессеривания. Существуют различные варианты включения установок ЛГК остатков в общую схему НПЗ, обеспечивающие высокую гибкость в отношении производства моторных топлив, например ЛГК в сочетании с последующей деасфальтизацией или термической обработкой.

2. Предварительное облагораживание сырья посредством деасфальтизации растворителем, термической (коксование, висбрекинг) или гидрогенизационной обработки.

В современной нефтеперерабатывающей промышленности наиболее широко используется сочетание гидрокрекинга (ГК) с предварительной деасфальтизацией остатков растворителем и последующей переработкой деасфальтизата и асфальтита. Для утилизации последнего помимо традиционных способов (сжигание и парокислородная газификация) существует способ ГК асфальтита на гомогенном катализаторе, с помощью которого достигается высокая степень деметаллизации (90 %) и конверсии (70—80 %) асфальтенов. Однако при переработке остатков и тяжелых нефтей с содержанием металлов более 500 мг/кг деасфальтизация растворителем в качестве стадии подготовки сырья неэффективна. Для этого существуют процессы каталитической гидродеасфальтизации и гидродеметаллизации.

СЫРЬЕ

Современный процесс гидрокрекинга позволяет перерабатывать практически все нефтяные дистилляты — как прямогонные, так и вторичного происхождения. Происхождение сырья имеет решающее значение для условий проведения процесса, а также оказывает существенное влияние на свойства полученных продуктов. Технологические условия гидрокрекинга, а также его аппаратурное оформление сильно различаются в зависимости от свойств сырья.

Большое значение для выбора условий процесса гидрокрекинга имеет химический состав сырья и особенно — содержание ароматических угле-

водородов, соединений азота и серы, а также содержание смол и асфальтенов. Концентрация этих соединений в нефтяных дистиллятах зависит от их температуры кипения и молекулярной массы. Качество сырья для процесса гидрокрекинга предопределяет схему его переработки. Особенно важны температурные пределы выкипания нефтяных дистиллятов, так как с ростом средней температуры кипения сырья наблюдается увеличение содержания в них ароматических углеводородов, а также соединений серы и азота. В высококипящих вакуумных дистиллятах возможно присутствие высокомолекулярных смол и асфальтенов.

В литературе для оценки качества дистиллята с учетом как его пределов кипения, так и происхождения употребляется специальный показатель — *характеризующий фактор.*

Обычно он обозначается *CF* (Characterization factor) и описывается зависимостью

$$CF = \frac{1{,}216\sqrt[3]{T}}{\rho}, \qquad (4.1)$$

где T — средняя температура кипения дистиллята; ρ — плотность дистиллята, г/см^3.

Значение плотности в определенной степени учитывает происхождение дистиллята: чем больше выражен ароматический характер сырья, тем выше плотность дистиллятов в данных пределах кипения. Дистилляты, полученные каталитическим крекингом и термическими процессами, имеют более высокую плотность, чем прямогонные.

Азотсодержащие соединения сырья являются каталитическими ядами (особенно для аморфного алюмосиликатного носителя). Для их удаления необходима двухступенчатая схема (с предварительной глубокой гидроочисткой).

Использование цеолитов, характеризующихся меньшей чувствительностью к азотистым соединениям, позволяет поддерживать умеренное давление водорода.

Присутствие соединений серы в сырье не представляет значительных трудностей в процессе гидрокрекинга. Вследствие низких значений энергии связи C—S такое сырье легко подвергается гидрокрекингу. Глубокая очистка сырья от сернистых соединений требуется лишь при использовании платиновых и палладиевых катализаторов, весьма чувствительных к отравлению серой. Гидрокрекинг нефтяных дистиллятов, содержащих большое количество серы, до 3 % (мас.), происходит с повышенным расходом водорода.

Сырье, поступающее на гидрокрекинг, не должно содержать высокомолекулярных конденсированных соединений, а также асфальтенов. Превращение этих соединений в условиях гидрокрекинга приводит к образованию кокса, который оседает на поверхности катализатора, что способствует быстрой дезактивации последнего. Содержание в неболь-

ших количествах этих соединений в вакуумных дистиллятах или деасфальтизатах, которые поступают на переработку, не имеет существенного значения. Если содержание коксообразующих соединений велико, то сырье подвергают гидрированию на первой ступени, а на вторую ступень подают облагороженное сырье.

Целесообразно также удаление из сырья тяжелых металлов (никеля, ванадия, железа), содержащихся в виде металлоорганичеких соединений. Указанные металлы отлагаются на катализаторе и снижают его активность.

Разработан ряд технологий, позволяющих существенно (на 80—90 %) снизить концентрацию тяжелых металлов в сырье гидрокрекинга. Наиболее эффективный метод — предварительное гидрогенизационное облагораживание.

В настоящее время к сырью процесса гидрокрекинга (вакуумному дистилляту) предъявляют следующие требования по содержанию дезактивирующих компонентов и коксуемости (не более):

Содержание:
- азота, % (мас.) 0,12
- тяжелых металлов, г/т 2
- асфальтенов (нерастворимых в гептане), % (мас.) 0,05

Коксуемость, % (мас.) 0,3

Расход водорода и катализаторов в процессе гидрокрекинга высококипящего сырья значительно выше по сравнению с гидрокрекингом легких и средних дистиллятов, что увеличивает стоимость переработки такого сырья.

Пределы выкипания и качество сырья, подаваемого на переработку процессом гидрокрекинга, зависят от того, какие продукты желательно получить. В нефтеперерабатывающей промышленности США, где имеется большая потребность в легких моторных топливах (бензинах и авиакеросинах), основным продуктом, получаемым на большинстве установок гидрокрекинга, являются легкие топливные фракции. Сырье таких установок — средние нефтяные дистилляты, циркулирующие газойли процесса каталитического крекинга, а также вакуумные дистилляты. В Европе имеется большая потребность в дизельном топливе. Поэтому установки гидрокрекинга в странах Европы работают с получением этого продукта, в качестве сырья используются в основном вакуумные дистилляты.

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ

Температура процесса гидрокрекинга дистиллятов, а также объемная скорость подачи сырья взаимосвязаны и определяют условия ведения процесса. Изменение одного из указанных параметров или одновременное изменение обоих является способом управления процессом гидрокрекинга, т. е. выходом и свойствами получаемых продуктов.

Температура реакции — наиболее важный фактор процесса гидрокрекинга. Величина температуры реакции зависит от происхождения сырья, желаемого качества продуктов и активности катализатора в данный момент. Процесс гидрокрекинга может осуществляться в широком диапазоне температур: от 320 до 460 °С. С ростом температуры увеличивается скорость реакций деструкции углеводородов, что приводит к повышению степени превращения сырья в легкие продукты. При переработке нефтяных дистиллятов температура реакции составляет обычно 350—420 °С и лишь в отдельных случаях процесс проводят при температуре выше 420 °С (в сырье высокое содержание азота).

Высокая температура реакции значительно снижает селективность процесса, в результате чего возрастает выход газов. Вместе с ростом температуры реакции уменьшается соотношение содержания изопарафиновых и *н*-парафиновых углеводородов в продуктах реакции и повышается расход водорода.

При высоких температурах (400—420 °С) значительно выше выход легких и газообразных продуктов и расход водорода, чем при низких температурах (360—380 °С). Поэтому наиболее целесообразно проводить процесс при возможно низкой температуре реакции. Понижение температуры при гидрокрекинге возможно в случае переработки относительно легких дистиллятов в присутствии активных катализаторов с сильной расщепляющей способностью (например, на цеолитсодержащих катализаторах). Для осуществления низкотемпературного процесса гидрокрекинга желательно предварительное удаление из сырья соединений азота.

Температура реакции гидрокрекинга зависит и от *объемной скорости подачи сырья*. Понижая объемную скорость, можно проводить процесс при более низкой температуре и достигать требуемой степени превращения сырья за счет увеличения времени реагирования. Таким образом, уменьшение объемной скорости подачи сырья позволяет снизить температуру процесса и способствует улучшению селективности процесса, повышению выхода целевых продуктов, уменьшению расхода водорода, а также увеличению продолжительности цикла работы катализатора.

Вследствие указанных особенностей большинство современных процессов гидрокрекинга дистиллятного сырья осуществляется при невысоких значениях объемной скорости подачи сырья — 0,3—0,7 $ч^{-1}$, в отдельных случаях — до 1,0—1,2 $ч^{-1}$.

Катализатор гидрокрекинга за время эксплуатации подвергается дезактивации, что приводит к понижению степени превращения сырья.

На практике для устранения последствий дезактивации катализатора и поддержания выхода продуктов на постоянном уровне применяют ступенчатое повышение температуры реакции. Пределы изменения зависят от начальной температуры: чем она ниже, тем выше может быть этот предел. Таким способом обеспечивается работа катализатора до

момента его регенерации или полной замены. Если начальная температура на выходе из реактора составляет, например, 320 °С, то перед регенерацией катализатора она может достигать значений 420 °С, т. е. разница температуры реакции в начале и в конце цикла составляет 100 °С. При высокой начальной температуре возможность повышения температуры реакции ограничена 30—50 °С.

В случае использования регенерированных катализаторов повышение конечной температуры процесса по сравнению с начальной происходит быстрее, чем для свежих катализаторов.

Влияние давления на процесс гидрокрекинга имеет очень большое значение. Выше 15—20 МПа реакции уплотнения молекул и коксообразования, сопровождающиеся блокированием активной поверхности катализаторов углеродистыми отложениями, термодинамически подавляются. При давлении выше 30 МПа они обычно прекращаются. Поэтому окислительной регенерации катализаторов в последнем случае не требуется, а необходима лишь их замена через 2—3 года из-за рекристаллизации. При высоком давлении все реакции, характерные для гидрокрекинга, протекают стабильно с неизменной интенсивностью, присущей применяемым катализаторам в течение длительного времени. Особенно существенно интенсифицируется при высоких давлениях гидрирование ароматических углеводородов вследствие устранения химических и термодинамических ограничений и облегчения подвода водорода к активной поверхности катализатора.

Известно, что расход водорода в процессах гидрокрекинга при давлении выше 15 МПа сильно возрастает из-за интенсифицирования реакции гидрирования ароматических углеводородов, особенно полициклических. При этом увеличение расхода водорода и утяжеление аппаратуры с повышением давления ведут к удорожанию процесса. Поэтому указанные условия целесообразны лишь при переработке тяжелых и особенно остаточных видов сырья.

При умеренных давлениях — от 5 до 15 МПа коксообразование и постепенное падение активности катализаторов происходят довольно медленно, но все же катализаторы дезактивируются и их необходимо подвергать окислительной регенерации.

Для процесса гидрокрекинга при давлении порядка 5 МПа характерна следующая особенность — в присутствии специальных катализаторов может протекать диспропорционирование водорода, способствующее уменьшению расхода водорода. Утяжеление сырья (т.е. повышение содержания в нем металлов, ароматических углеводородов и т.д.) требует повышения давления водорода до 20—30 МПа. При этом концентрация водорода в ВСГ должна быть не менее 90 % (об.).

Кроме того, жесткие требования предъявляются и к чистоте подпиточного (свежего) водорода, особенно в процессах, осуществляемых при высоком давлении. Снижение концентрации водорода в подпиточном газе вынуждает обогащать циркулирующий газ путем его отдува из

системы; при этом падает эффективность использования водорода, снижается производительность установки, перегружается циркуляционный компрессор. В связи с этим практически все действующие установки гидрокрекинга оснащают блоками концентрирования водорода, большинство из которых составляют установки короткоцикловой адсорбции, позволяющие получать газ с 99,5 % (об.) H_2 и выше.

С повышением давления водорода существенно возрастают капитальные вложения и эксплуатационные затраты на установке гидрокрекинга. Снижение давления ниже допустимого для данного вида сырья сокращает цикл работы катализатора и выход целевых продуктов, что приводит к ухудшению экономических показателей работы установки в целом.

В отдельных случаях возможен и вариант гидрокрекинга вакуумных дистиллятов при давлении 5—8 МПа (легкий гидрокрекинг). Однако в этом процессе выход светлых продуктов невелик, суммарный выход бензиновых и дизельных фракций не превышает 30—40 % (мас.).

Кратность циркуляции ВСГ. В процессе гидрокрекинга необходимо поддерживать избыток водорода в циркуляционном газе, так как свежий водород, вводимый совместно с сырьем, интенсивно расходуется в химических реакциях процесса гидрокрекинга. Обеспечение требуемого парциального давления водорода в системе достигается путем удаления из циркулирующего водородсодержащего газа углеводородных газов, сероводорода и аммиака и введения в его состав свежего водорода.

Выбираемая для процесса кратность циркуляции водородсодержащего газа зависит от двух факторов: химического расхода водорода в процессе гидрокрекинга и чистоты водородсодержащего газа. Кратность можно рассчитать, если известно количество расходуемого водорода в процессе гидрокрекинга (в реакциях гидрокрекинга, гидрообессеривания и гидродеазотирования сырья), а также содержание водорода в продуктах реакции, выходящих из реактора.

Расход водорода определяют исходя из состава сырья и продуктов реакции или по материальному балансу работы установки. На 0,5—3,0 моля продуктов, выходящих из реактора, приходится обычно один моль водорода, причем, как правило, процесс гидрокрекинга проводят с учетом более высокого значения этого показателя (т. е. около 3 моль/моль). Зная химический расход водорода в процессе и содержание водорода в сырье и продуктах реакции, вычисляют кратность циркуляции водородсодержащего газа.

Выбор небольших значений кратности циркуляции водородсодержащего газа (ниже 500 $м^3/м^3$) возможен только в случае весьма мягкого процесса гидрокрекинга при малых степенях превращения сырья.

Значения выше 1500 $м^3/м^3$ характерны для процесса глубокого гидрокрекинга тяжелого сырья, например нефтяных остатков, при котором химический расход водорода весьма значителен. В процессе гидрокрекинга дистиллятов кратность циркуляции водородсодержащего газа

составляет 800—1200 $м^3/м^3$ и обычно в 2—4 раза выше химического расхода водорода. Значение кратности циркуляции тем выше, чем тяжелее сырье, выше степень его превращения, а также чем легче получаемые продукты.

Увеличение кратности циркуляции водородсодержащего газа приводит к росту эксплуатационных затрат в процессе гидрокрекинга из-за необходимости сжатия и нагрева большого потока водородсодержащего газа. Поскольку значительное влияние на величину кратности циркуляции оказывает концентрация водорода в газе, необходимо глубоко очищать рециркулирующий водородсодержащий газ. Повышение концентрации водорода с 80 до 90 % (об.) позволяет понизить кратность циркуляции такого газа более чем на 20 %, что существенно снижает затраты по эксплуатации установки.

Расход водорода. Уровень расхода водорода в процессе гидрокрекинга оказывает решающее влияние на эксплуатационные затраты, а также на величину капитальных затрат при строительстве установки. Так, стоимость установки гидрокрекинга мощностью около 1 млн $м^3$/год, потребляющей водород в количестве 530 $м^3/м^3$ сырья, в несколько раз выше стоимости аналогичной установки той же мощности, потребляющей 170 $м^3/м^3$ водорода. Удельный вес стоимости водорода в эксплуатационных затратах по установке составляет в среднем 40—75 %. Проблема снижения расхода водорода имеет решающее значение при оценке эффективности применения процесса гидрокрекинга на нефтеперерабатывающем заводе.

Количество расходуемого водорода в процессе гидрокрекинга нефтяных дистиллятов определяется характером химических реакций, идущих в присутствии водорода. В процессе гидрокрекинга эти реакции можно разделить на три группы:

1) собственно реакции гидрокрекинга;
2) реакции гидрирования ароматических углеводородов;
3) реакции гидрообессеривания и гидродеазотирования сырья.

Расход водорода тем выше, чем выше степень превращения сырья, точнее — чем выше отношение молекулярной массы сырья к молекулярной массе продуктов реакции.

В случае использования сырья с высоким содержанием парафиновых углеводородов на каждый моль сырья требуется 2—6 моля водорода (в зависимости от характера сырья и глубины превращения).

Особенно высокое потребление водорода происходит в реакциях гидрирования ароматических углеводородов. На один моль би- и трициклических ароматических углеводородов для их полного гидрирования (без гидрокрекинга) требуется соответственно 5 и 7 молей водорода, поэтому стоимость эксплуатационных затрат при переработке высокоароматизированного сырья очень высока.

При гидрокрекинге ароматизированного сырья большое значение имеет глубина реакции гидрирования ароматических углеводо-

родов. Наиболее желательна реакция частичного гидрирования таких углеводородов до гидроароматических, из которых при реакции гидрокрекинга затем получаются моноциклические ароматические углеводороды.

Следовательно, расход водорода в процессе гидрокрекинга возрастает с ростом содержания серы и азота в сырье. Поскольку в ходе процесса удаляется свыше 90 % серы, расход водорода на эту реакцию значителен и составляет существенную долю (около 10 %) в общем расходе водорода при гидрокрекинге.

Содержание азота в сырье в несколько раз меньше и не оказывает значительного влияния на расход водорода в процессе гидрокрекинга. Обычно количество водорода, расходуемого на гидрирование соединений азота, составляет 1,7—5,0 $м^3/м^3$ сырья (около 1 % от общего расхода водорода в этом процессе).

Количество расходуемого водорода, как было сказано ранее, можно рассчитать на основании химического состава сырья и продуктов реакции или определить из общего материального баланса гидрокрекинга данного сырья. Так, установлено, что расход водорода возрастает с повышением плотности сырья и глубины его превращения. Увеличение плотности сырья на 0,1 $г/см^3$ при одинаковой степени его превращения приводит более чем к двукратному росту расхода водорода.

Низкий расход водорода характерен для процесса гидрокрекинга, проводимого в мягких условиях, в которых в качестве целевых продуктов получаются средние и тяжелые дистилляты.

Тепловой эффект. Величина теплового эффекта процесса гидрокрекинга определяется соотношением реакций гидрирования и расщепления. Как правило, отрицательный тепловой эффект реакций расщепления компенсируется положительным тепловым эффектом реакций гидрирования. Естественно, экзотермический тепловой эффект суммарного процесса тем больше, чем выше глубина гидрокрекинга.

Теплота реакции гидрокрекинга фракции 350—500 °С сернистой парафинистой нефти при разной глубине превращения приведена ниже:

Теплота реакции, кДж/кг	396	297	45
Выход продуктов, % (мас.) от сырья:			
газ	17,1	10,0	—
бензин	51,0	15,4	4,0
дизельное топливо	5,4	66,9	16,0
остаток (>350 °С)	8,3	7,9	80,0

При аппаратурном оформлении процесса обычно предусматривается возможность отвода избыточной теплоты из зоны реакции, чтобы не допустить перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным катализатором последний насыпают несколькими слоями так, чтобы между ними можно было осуществить охлаждение потока (обычно частью холодного ВСГ).

4.2.2. Технологические схемы и качество продуктов

Современные процессы гидрокрекинга дистиллятного сырья осуществляются по одно- и двухступенчатому вариантам на стационарном катализаторе. Для получения большого количества светлых продуктов чаще используют двухступенчатый вариант процесса. В этом случае на 1-й ступени происходит гидрогенизационное облагораживание исходного сырья, на 2-й протекают основные реакции гидрокрекинга, гидрирования и изомеризации. При менее глубоких формах процесса используют одноступенчатый вариант гидрокрекинга. Технологические схемы процесса гидрокрекинга близки к известным схемам гидроочистки нефтепродуктов. Основные отличия процесса: система рециркуляции непревращенного остатка, многосекционные реакторы, оборудованные устройствами ввода холодного водородсодержащего газа между секциями для снятия теплоты реакций гидрокрекинга, и блок фракционирования.

К числу ведущих фирм и компаний-разработчиков технологии гидрокрекинга относятся IFP, «British Petroleum», «Exxon-Mobil», «Shevron», UOP и др.

В настоящее время широко используется опыт переоборудования установок гидроочистки вакуумных газойлей в легкий гидрокрекинг (ЛГК) путем изменения состава катализатора и доведения конверсии сырья до 50 %.

Фирмой UOP был разработан вариант ЛГК с использованием каталитической композиции, состоящей из двух катализаторов. Один из них — катализатор деметаллизации фирмы «Topsoe», а другой — молибденникелевый катализатор на основе алюмосиликатов. В качестве сырья использовалась фракция 330—550 °С, выход дизельной фракции — 19,4 % (мас.). Над каждым слоем катализатора размещается контактно-распределительное устройство для смешения реагирующего потока с холодным водородсодержащим газом, его охлаждения и последующего распределения.

Обычно процесс ЛГК проводят при объемной скорости подачи сырья 0,6—1,0 $ч^{-1}$ и при температуре 380—440 °С.

Легкий гидрокрекинг не требует больших аппаратурных изменений. В основе лежит процесс гидроочистки вакуумного газойля с увеличением давления до 10—12 МПа и температуры до 400—450 °С.

ВНИИНП предложена двухступенчатая технология — на первой стадии очистка сырья, а затем собственно гидрокрекинг. В этом случае температура на первой стадии 380 °С и на второй 400 °С, объемная скорость подачи сырья 1,0 и 0,85 $ч^{-1}$ (на 1-й и 2-й стадиях соответственно).

Материальный баланс легкого гидрокрекинга представлен ниже:

Поступило, % (мас.):	
сырье	100
водород	2,5
Итого	102,5

Получено, % (мас.):

сероводород + аммиак	1,8
углеводородные газы	7,5
бензин	22,7
дизельное топливо (зимнее)	69,7
потери	1,0
Итого	102,5

При легком гидрокрекинге можно получить дизельное топливо (зимнее) с содержанием серы до 50 ppm и бензин также с низким содержанием серы, но высоким октановым числом после каталитического крекинга.

ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Далее рассмотрим технологические схемы гидрокрекинга вакуумного газойля под высоким давлением (выше 10 МПа). Возможны три варианта: однопроходный процесс, одноступенчатый гидрокрекинг, двухступенчатый гидрокрекинг (рис. 4.9).

Контроль температуры в реакторе гидрокрекинга очень важен как для безопасности процесса, так и для обеспечения требуемой селективности. Традиционно контроль и регулирование температуры реактора обеспечивался с помощью использования тарелок квенчинга (охлаждения). Внутренние устройства реактора включают распределительные тарелки с барботажными колпачками для обеспечения равномерного парожидкостного орошения катализатора независимо от уровня тарелки.

Отличие однопроходного гидрокрекинга от одноступенчатого — возврат рециркулята в сырье. Одноступенчатый процесс от двухступенчатого отличается тем, что на первой ступени идет по существу

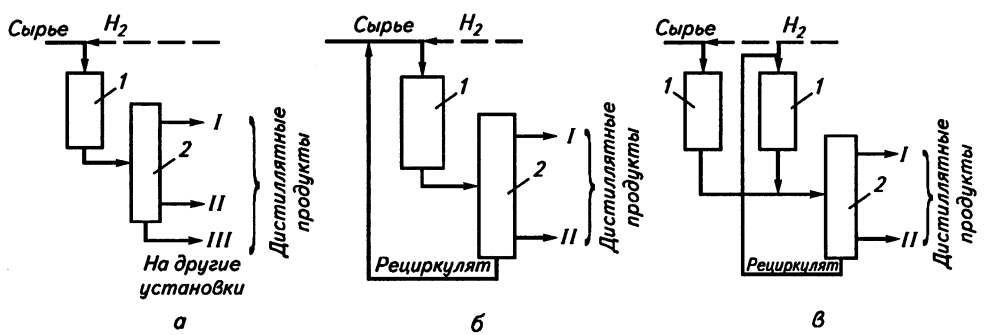


Рис. 4.9. Технологические схемы процессов гидрокрекинга:

а — однопроходный процесс; *б* — одноступенчатый процесс; *в* — двухступенчатый процесс; *1* — реактор; *2* — колонна фракционирования

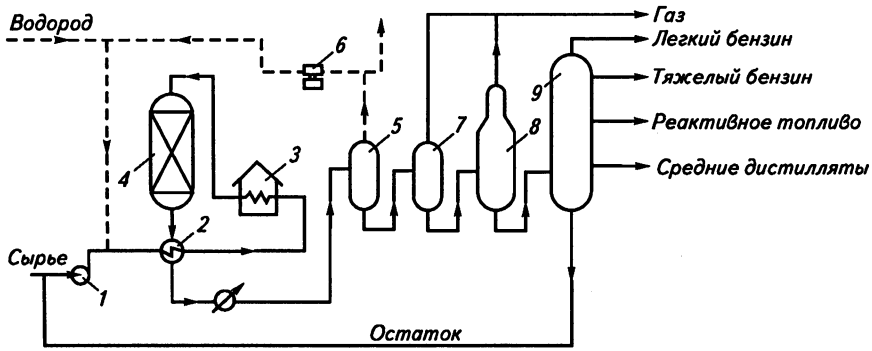


Рис. 4.10. Схема установки одноступенчатого гидрокрекинга:

1 — сырьевой насос; *2* — теплообменник; *3* — трубчатая печь; *4* — реактор; *5*, *7* — сепаратор; *6* — циркуляционный насос; *8* — колонна стабилизации; *9* — дистилляционная колонна

гидроочистка сырья, а на второй ступени — непосредственно гидрокрекинг.

Одноступенчатый процесс. В этом случае поток сырья и водородсодержащего газа подается непосредственно в реактор без предварительной гидроочистки сырья (рис. 4.10). Подогрев сырья происходит в теплообменнике *2*, затем в печи *3* до температуры реакции, и далее газосырьевая смесь поступает в реактор *4*. В сепараторе *5* высокого давления происходит разделение жидкой и газовой фаз. Жидкие продукты из сепаратора *5* после дросселирования давления в сепараторе среднего давления *7*, из которого отбирают газы C_1—C_4, сероводород и аммиак, поступают в колонну *8*, где освобождаются от остатков легких углеводородов C_3—C_5 и далее в колонне *9* разделяются на бензин, реактивное или дизельное топливо. Установка одноступенчатого крекинга может иметь либо один реактор, либо несколько (чаще два) с параллельным или последовательным расположением. Реактор гидрокрекинга (рис. 4.11) представляет собой цилиндрический аппарат со сферическими днищами, в которых расположены штуцера для входа сырья (вверху) и выхода продук-

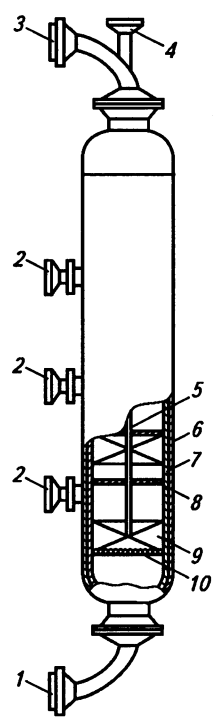


Рис. 4.11. Реактор гидрокрекинга:

1 — штуцер выхода продуктов реакции; *2* — вход холодного водорода между слоями катализатора; *3* — штуцер входа сырья в реактор; *4* — термопара; *5* — полка для слоя катализатора; *6* — корпус реактора; *7* — футеровка реактора; *8* — распределитель холодного водорода; *9* — слой катализатора; *10* — керамические шарики внизу слоя катализатора

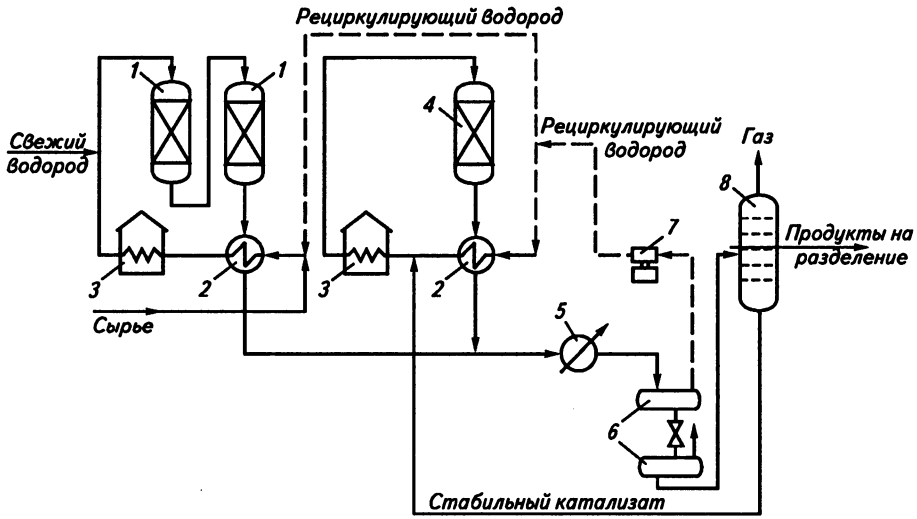


Рис. 4.12. Принципиальная схема установки двухступенчатого процесса гидрокрекинга Unicracking:

1 — реакторы первой ступени; *2* — теплообменник; *3* — трубчатая печь; *4* — реактор второй ступени; *5* — холодильник; *6* — сепараторы высокого и низкого давления; *7* — циркуляционный компрессор; *8* — стабилизационная колонна

тов реакции (внизу). Высота типового реактора 15—20 м, внутренний диаметр 2—3 м, масса 500—700 т. Внутри реактора имеется 3—5 полок, на которых размещается катализатор. Между слоями предусматривается ввод холодного водорода, который снижает температуру реагирующей смеси.

Другие элементы аппаратуры установки гидрокрекинга являются типовыми.

Двухступенчатый процесс. При двухступенчатой схеме на первой ступени происходит глубокая гидроочистка сырья. Затем жидкий продукт первой ступени поступает в реактор второй ступени, где и происходит собственно гидрокрекинг.

На рис. 4.12 представлена принципиальная схема двухступенчатой установки процесса гидрокрекинга. В схеме этого процесса применено два последовательно расположенных реактора первой ступени. Это делает возможной переработку тяжелых дистиллятов с большим содержанием соединений азота и серы при сохранении мощности установки на уровне пропускной способности реактора второй ступени. Технологическая схема второй ступени гидрокрекинга в общем анологична схеме первой ступени.

В приведенной схеме гидрокрекинга применяется совместное разделение продуктов первой и второй ступеней процесса в общей системе сепарации, стабилизации и ректификации гидрогенизата.

Технологические параметры процесса Unicraking (UOP) представлены в табл. 4.16 и 4.17.

Таблица 4.16. Характеристика сырья процесса

Показатели	Сырье		
	смесь газойлей ККФ	вакуумный газойль	газойль коксования
Плотность, кг/м^3	888,3	917,6	1011,4
Фракционный состав, °С:			
10 %	249	366	338
к.к.	357	546	593
Содержание, % (мас.):			
серы	0,54	2,4	4,57
азота	0,024	0,08	0,269

Таблица 4.17. Выход и состав целевого продукта процесса

Показатели	Целевой продукт процесса			
	бензин	реактивное топливо	дизельное топливо	сырье для ККФ
Выход, % (об.) от сырья:				
бутаны	16,0	6,3	3,8	5,2
легкий бензин	33,0	12,9	7,9	8,8
тяжелый бензин	75,0	11,0	9,4	31,8
реактивное топливо	89,0	—	—	—
дизельное топливо	—	—	94,1	33,8
газойль >316 °С	—	—	—	35,0
Расход водорода на реакцию, м^3/м^3 сырья	361	312	260	420

Установки двухступенчатого гидрокрекинга других компаний не имеют существенных различий в технологических схемах и конструкциях аппаратов. Наиболее распространены установки ФИН-БАСФ и Shevron.

Компания «Shevron» добилась впечатляющих результатов в гидрооблагораживании масляных дистиллятов путем соединения своего процесса гидрокрекинга, получившего название изокрекинг, с изодепарафинизацией *н*-парафинов с максимальными выходами высокоиндексных смазочных масел (ИВ 110—130) при одновременном получении низкозастывающих дизельных топлив.

В отличие от гидродепарафинизации, где *н*-парафины удаляются в реакциях крекинга, в этом процессе они гидроизомеризуются. В результате существенно повышается выход целевых продуктов при таких же и лучших показателях качества дизельного топлива по температуре помутнения и цетановому числу. Фракционный состав продукта при этом сохраняется более тяжелым, чем при гидрокрекинге *н*-парафинов.

В разработанном процессе изокрекинга используются оригинальные катализаторы и компоновки технологического оборудования, позволяющие получать товарные средние дистилляты — реактивное и дизельное топливо — и базовые масла с повышенным содержанием атомов водорода в молекулах различных углеводородных групп.

Технология изокрекинга (компании «Shevron» в альянсе с «ABB Lummus Crest») позволяет получить необходимое сочетание возможностей насыщения ароматики водородом и изомеризации парафиновых углеводородов.

Обеспечивая высокое соотношение между изопарафинами и нормальными парафинами в получаемых продуктах, изокрекинг способствует улучшению реологических свойств реактивных и дизельных топлив (а также базовых масел). Такие продукты чрезвычайно необходимы для применения в северных регионах России и в целом по стране в зимний период.

Комбинированный процесс изокрекинга с изодепарафинизацией происходит при давлении 10 МПа и температуре 400—420 °С.

Универсальными в производстве широкого ассортимента нефтепродуктов считаются процессы гидрокрекинга при давлении 13—17 МПа. При варианте максимального производства светлых продуктов (бензина, реактивного и дизельного топлив) процесс реализуется, как правило, с рециркуляцией фракций гидрогенизата, выкипающих выше температуры конца кипения целевого топлива. При необходимости производства сырья для масел масляная фракция может выводиться полностью (одноходовой вариант) или частично с направлением другой ее части на рециркуляцию. Процесс гидрокрекинга высокого давления (13—17 МПа) проводят при объемной скорости подачи сырья 0,3—1,0 $ч^{-1}$, кратности циркуляции водородсодержащего газа 1000—2000 $м^3/м^3$ в интервале температур 340—440 °С.

Гидрокрекинг с рециркуляцией позволяет вырабатывать до 80 % реактивного или 85 % (мас.) дизельного топлива с одновременным получением около 15 или 12 % бензиновых фракций соответственно. Расход 100%-го водорода при этом составляет 2,7—3,2 % (мас.) от сырья по реактивно-топливному варианту и 2,3—2,5 % (мас.) по дизельно-топливному. Соотношение выходов реактивного, дизельного топлив и бензина можно направленно изменять. С увеличением выхода бензина наблюдается рост газообразования, что представляет интерес при необходимости выработки насыщенных углеводородов C_3—C_4, составляющих 60—70 % (мас.) газа, получаемого в процессе.

В однопроходном варианте процесса в зависимости от качества исходного сырья обеспечивается получение до 70 % масляных фракций с одновременным производством моторных топлив. Расход 100%-го водорода при этом составляет 1,8—2,1 % (мас.) от сырья.

Широкое распространение за рубежом получили процессы с одновременным выходом до 85 % реактивного и дизельного топлива, осуществляемые как с рециркуляцией, так и по однопроходной схеме. В этом случае дизельное топливо имеет утяжеленный фракционный состав (температура выкипания 50 % порядка 300—310 °С), что не отвечает требованиям российских стандартов.

Реактивное и дизельное топливо гидрокрекинга — высококачественные товарные продукты, имеющие улучшенные экологические характеристики

(табл. 4.18). Легкая бензиновая фракция (фр. н.к. — 85 °С), состоящая преимущественно из изопарафиновых углеводородов, является компонентом товарного бензина, а тяжелая — малосернистым сырьем каталитического риформинга. Высококипящие фракции гидрокрекинга можно направлять на производство масел по традиционной схеме. Индекс вязкости базовых масел, полученных после депарафинизации продуктов гидрокрекинга, существенно выше, чем у полученных по традиционной технологии.

Таблица 4.18. Качество моторных топлив гидрокрекинга высокого давления

Показатели	Бензин		Топливо	
	легкий	тяжелый	реактивное*	дизельное**
Содержание:				
серы, млн$^{-1}$	1—10	2—10	2—30	5—50
азота, млн$^{-1}$	1—5	1—5	1—10	1—10
ароматических углеводородов, % (мас.):				
начало цикла	—	—	5—10	5—10
конец цикла	—	—	10—20	10—20
Октановое число:				
МОЧ	79—81	56—58	—	—
ИОЧ	82—84	60—62	—	—

* Высота некоптящего пламени 23—28 мм.
** Цетановое число 52—56.

СРАВНЕНИЕ ЛЕГКОГО ГИДРОКРЕКИНГА И ГИДРОКРЕКИНГА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Процессы гидрокрекинга вакуумного дистиллята при давлении ниже 13 МПа реализуются, как правило, по однопроходной схеме и направлены на производство сырья каталитического крекинга или пиролиза с одновременным получением светлых нефтепродуктов (бензина и дизельного топлива). Процесс проводят при объемной скорости подачи сырья 0,7—1,0 ч$^{-1}$, кратности циркуляции водородсодержащего газа 500—1000 м^3/м^3 сырья в интервале температур 380—440 °С.

Сравнение легкого и гидрокрекинга под давлением представлено в табл. 4.19. Легкий гидрокрекинг увеличивает выход сырья каткрекинга, но по легкому газойлю показатели его существенно хуже, чем гидрокрекинга под давлением.

Таблица 4.19. Сравнение основных показателей легкого и гидрокрекинга под давлением

Показатели	Гидрокрекинг	Легкий гидрокрекинг
Температура процесса, °С	380—450	380—450
Давление, МПа	10—30	5—10
Объемная скорость, ч$^{-1}$	1,5—1,7	0,5—1,5

Продолжение

Показатели	Гидрокрекинг	Легкий гидрокрекинг
Соотношение водород : сырье, $м^3/м^3$ сырья	1,5—1,7	0,5—1,5
Вид сырья	Любое сырье от нафты до битумов	Вакуумный газойль, сланцевое масло
Значение, %	80—99	25—40
Характеристика первоначальных инвестиций	Очень высокие	Низкие
Затраты на переработку	Высокие	Низкие

Выход продуктов гидрокрекинга в зависимости от конверсии приведен ниже:

	ЛГК	Гидрокрекинг под давлением	
Конверсия гидрокрекинга, %	30	50	80
Выход продуктов, % (об.):			
газов до $C_4 + H_2S$	0,6	1,9	4,2
C_5 с бензиновой фракцией	2,1	6,2	17,4
легкий газойль	33,9	49,4	69,0
тяжелый газойль (>340 °С) — сырье для ККФ	66,2	47,4	21,2

В настоящее время в России работают пять установок гидрокрекинга вакуумных дистиллятов под давлением. В Уфе при давлении 15 МПа по технологии IFP осуществляется гидрокрекинг вакуумного дистиллята с получением дизельного топлива. В Перми по технологии «T-Star» компании «Техасо», в Ярославле — по технологии компании UOP работает установка гидрокрекинга вакуумного газойля с получением низкосернистого дизельного топлива и гидроочищенного сырья каталитического крекинга. Кроме того, в Ангарске работает установка гидрокрекинга масляных дистиллятов на базе немецкого оборудования, вывезенного по контрибуции после Второй мировой войны, а в Волгограде — изокрекинга масляных дистиллятов компании «Shevron». В Рязани в 2005 г. введен в эксплуатацию легкий гидрокрекинг вакуумного газойля.

ГИДРОКРЕКИНГ ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Схемы различных модификаций процессов гидрокрекинга нефтяного остаточного сырья близки между собой. На рис. 4.13 приведена принципиальная схема процесса гидрокрекинга остаточного сырья в «стационарном слое катализатора». Отфильтрованное и нагретое в печи сырье смешивается с водородсодержащим газом и поступает в последовательно расположенные реакторы со «стационарным слоем катализатора». Катализатор расположен слоями, между которыми подается для охлаждения циркулирующий газ. После реакторов гидрогенизат, так же

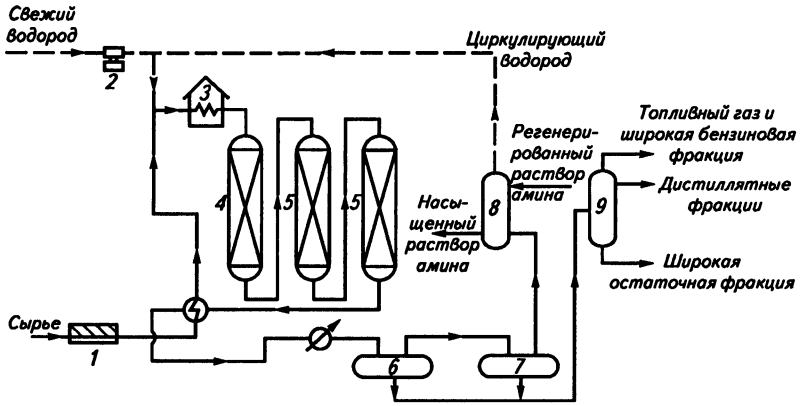


Рис. 4.13. Принципиальная технологическая схема процесса гидрокрекинга остаточного сырья в стационарном слое катализатора:

1 — фильтры; *2* — компрессор; *3* — печь; *4* — реактор деметаллизации; *5* — реакторы обессеривания; *6* — сепаратор высокого давления; *7* — сепаратор низкого давления; *8* — абсорбер; *9* — фракционирующая колонна

как и в случае с одноступенчатым гидрокрекингом вакуумных дистиллятов (см. рис. 4.10), через сепараторы и абсорбер попадает во фракционирующую колонну для разделения на продукты реакции. В процессах со стационарным слоем катализатора можно перерабатывать остатки только при содержании металлов до 50 ppm, асфальтенов до 1 % (мас.), азота до 1500 ppm. В промышленности используют технологии гидрокрекинга остаточного сырья при высоком давлении в стационарном слое катализатора таких фирм, как UOP, «Shevron», ФИН-БАСФ и др.

Остаточное сырье с содержанием металлов более 200 ppm, асфальтов более 1 % (мас.) можно гидрооблагораживать только при гидрокрекинге с высоким давлением в *трехфазном кипящем слое* (ТФКС). Обеспечение заданной активности катализатора достигается в ТФКС непрерывной заменой части отработанного катализатора свежим в ходе процесса.

Контакт газосырьевой смеси с катализатором осуществляется при их прямоточном движении в реакторе снизу вверх. «Кипящий» слой поддерживается движущимися потоками газа и жидкости. Катализатор используется в экструдированной форме (диаметр 0,8—1,5 мм, длина 3—5 мм), расход катализатора 0,03—0,6 кг/м^3 сырья, подача водородсодержащего газа 800—1400 м^3/м^3.

В промышленности в настоящее время два процесса гидрокрекинга остаточного сырья с ТФКС признаны наиболее перспективными. Это процесс H-Oil компании «AXENS» и LC-Fining компании «ABB Lummus».

На рис. 4.14 приведена принципиальная технологическая схема установки гидрокрекинга нефтяных остатков при высоком давлении в трехфазном «кипящем» слое. Свежее сырье смешивается с рисайклом,

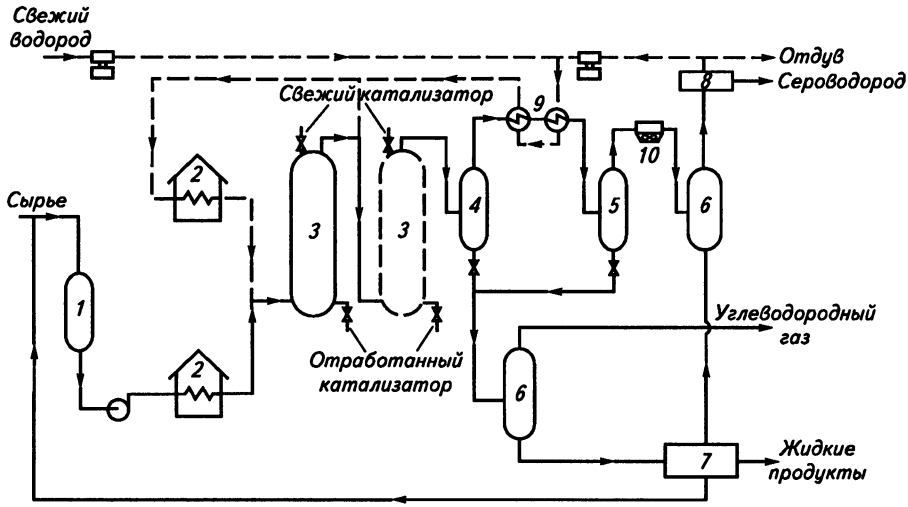


Рис. 4.14. Принципиальная технологическая схема гидропереработки остаточного сырья в трехфазном «кипящем» слое катализатора:

1 — емкость; *2* — нагревательная печь; *3* — реакторы; *4—6* — сепараторы; *7* — узел фракционирования; *8* — узел очистки от сероводорода; *9* — теплообменник; *10* — холодильник

подогревается в печи и поступает в низ реактора с трехфазным «кипящим» слоем, предварительно смешиваясь с потоком нагретого водородсодержащего газа. С верхней части реактора выводится газопродуктовая смесь, проходит через сепараторы, которые последовательно снижают температуру и давление, и поступает на разделение в блок ректификации. Углеводородные газы направляются в общезаводскую сеть. Водородсодержащий газ проходит очистку и смешивается со свежим водородом. Из полученных жидких продуктов в атмосферной колонне выделяются бензин, керосин, дизельная фракция. Остаток из атмосферной колонны частично направляется в качестве рисайкла в реактор, а остальная часть — в вакуумную колонну, где отбираются дизельная фракция, тяжелый газойль и остаток. Установка H-Oil позволяет из гудрона (>525 °С) получать до 40 % (мас.) дизельной фракции и до 44 % котельного топлива с серой до 1 % (мас.) или 68 % котельного топлива с серой около 1 % (мас.). Из мазута можно получить до 72 % (мас.) дизельной фракции с серой до 0,05 % (мас.).

Показатели работы установки гидрокрекинга H-Oil на различных остатках приведены в табл. 4.20.

Близок к этому процессу по назначению и технологическому оформлению процесс LC-Fining (компания «ABB Lummus») (рис. 4.15). Процесс проходит при температуре 400—450 °С, давлении 10—21 МПа (парциальное давление водорода 7,0—17,5 МПа). При этом степень обессеривания 60—95 %, степень деметаллизации 70—98 %, коксуемость снижается на 40—90 %(мас.).

Таблица 4.20. Показатели работы промышленной установки гидрокрекинга H-Oil на разных видах сырья

Показатель	Гудрон с нормальным содержанием металлов	Гудрон с высоким содержанием металлов	Масляные экстракты + гудроны + + деасфальтизаты
Производительность по сырью, тыс. т/год	815	742	710
Расход водорода, % (мас.)	0,604	0,515	0,701
Расход катализатора, т/сут	0,89	0,775	1,15
Свойства сырья:			
плотность, кг/м^3	992,5	1023,5	1002,4
содержание серы, % (мас.)	3,22	3,41	3,98
содержание ванадия, г/т	147	273	176
содержание никеля, г/т	35	44	37
до 565 °С выкипает, % (об.)	33,2	18,5	30
Выход продуктов:			
бензин C_4—204 °С, тыс. т/год/% (мас.):	81/9,9	63/8,5	39/5,5
плотность, кг/м^3	719,4	727	715,7
содержание серы, % (мас.)	0,04	0,1	0,03
керосин, фр. 204—260 °С, тыс. т/год/% (мас.):	64/7,9	47/6,3	65/9,2
плотность, кг/м^3	835,2	846,2	831,2
содержание серы, % (мас.)	0,09	0,13	0,06
дизельное топливо фр. 260—343 °С, тыс. т/год:	107/13,1	82/11,1	54/7,6
плотность, кг/м^3	872,2	870,1	871,7
содержание серы, % (мас.)	0,18	0,19	0,12
вакуумный газойль, фр. 343—565 °С вместе с рисайклом, тыс. т/год/% (мас.):	282/34,6	181/24,4	272/38,3
плотность, кг/м^3	912,8	939,8	912,8
содержание серы, % (мас.)	0,55	0,55	0,39

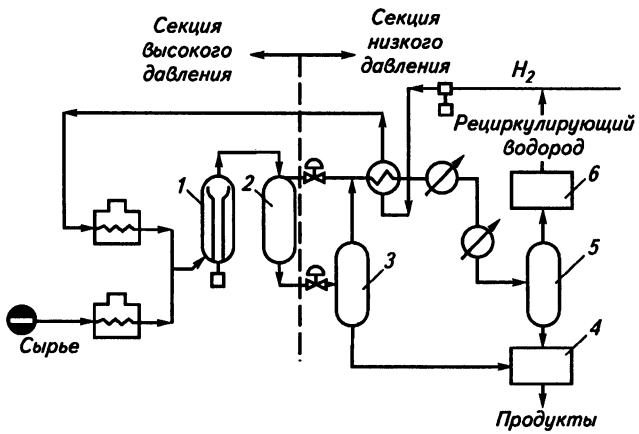


Рис. 4.15. Принципиальная схема установки гидрокрекинга мазута LC-Fining по технологии компании «ABB Lummus»:

1 — реактор; *2*, *3* — сепараторы высокого и низкого давления; *4* — стабилизационная (ректификационная) колонна; *5* — сепаратор; *6* — очистка водорода

Основные показатели процесса приведены в табл. 4.21. Отметим, что в этом процессе можно получать из нефтяных остатков довольно высокий выход бензиновых, дизельных фракций, гидрооблагороженные газойль и остаток с умеренным количеством серы. Есть сведения о гидрокрекинге нефтяных остатков с движущимся слоем катализатора (фирма «Shell»). Эта технология предусматривает предварительную деметаллизацию сырья в бункере-реакторе при нисходящем потоке катализатора. Допустимое содержание примесей на катализаторе в движущемся слое выше, чем в стационарном, за счет частичной замены равновесного катализатора на свежий. Процесс прошел испытания на промышленных установках в Швеции и Японии.

Таблица 4.21. Основные показатели процесса LC-Fining

Показатель	Мазут тяжелой нефти	Гудрон*	
		I	II
Сырье:			
плотность, кг/м^3	982	1012	1033
содержание серы, % (мас.)	4,5	5,0	4,2
содержание ванадия, г/т	92	90	330
содержание никеля, г/т	35	30	50
Выход продуктов, % (об.):			
газ до C_4	2,1	2,7	1,7
фр. C_5—204 °С	18,3	17,4	12,7
фр. 204—343 °С	24,3	23,1	16,8
фр. 343—524 °С	45,3	28,5	39,1
остаток >524 °С:	14,9	35,0	36,7
плотность, кг/м^3	871	892	920
содержание серы, % (мас.)	0,6	0,9	0,6
Расход водорода, м^3/м^3 сырья	219	231	223

*I—II — различная глубина вакуумной перегонки мазута.

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА

Известно, что в ходе сложной последовательности полезных химических реакций в типичных условиях гидрокрекинга протекают и нежелательные побочные реакции, ведущие к образованию тяжелой многоядерной ароматики (ТМА, содержащей 11 и более колец). Это общая закономерная проблема для всех процессов гидрокрекинга (и американских, и европейских фирм-разработчиков), которую нельзя не учитывать при выборе оптимальной технологии для НПЗ, в особенности технологических систем гидрокрекинга с рециркуляцией.

Как установлено исследованиями ряда фирм последних лет, ТМА образуется из менее игольчатой полициклической ароматики, содержащейся в сырье гидрокрекинга, в результате не подавляемых даже при высоком давлении водорода реакций конденсации, идущих параллель-

но с реакциями гидрирования. Часть тяжелой многоядерной ароматики формируется уже при прохождении через первый реактор гидрокрекинга. ТМА концентрируется в нижней части перегонной колонны и, проходя в составе рециркулирующего продукта второй реактор, вновь возвращается в колонну.

Если не выводить ТМА из системы рециркулирующей жидкости, то она накапливается в количестве, не только снижающем эффективность работы катализатора, но и в доходящем до предела растворимости при определенных, в особенности низких температурах. В результате ТМА выпадает в осадок на более холодных поверхностях аппаратуры и трубопроводов (теплообменники и т.д.). Накопление ТМА уменьшает теплопередачу и может привести к полному нарушению функционирования установки, требующему остановки для очистки от «закоксовывания».

Во избежание осаждения ТМА установки гидрокрекинга необходимо эксплуатировать либо с постоянным продувочным потоком, снижая тем самым конверсию до 90—95 %, либо с применением специальных систем удаления ТМА из рецикловой жидкости.

Специалисты по эксплуатации установок пришли к выводу, что проблему удаления образующейся ТМА нельзя решить лишь подбором катализатора, необходима проработка целевых вариантов реконструкции, направленных на удаление загрязнений, образование которых свойственно существу этого технологического процесса. Поэтому в последние годы практически во всех конструкциях новых установок с высоким уровнем конверсии (например, UOP и других фирм) на выходе из реактора добавлен горячий сепаратор, что дает возможность ТМА оставаться в потоке горячей жидкости в растворе до тех пор, пока она не будет удалена в секции низкого давления с низа ректификационной колонны.

Наряду с этими и другими конструктивными дополнениями и совершенствованиями аппаратуры и ее обвязки, создан в последние годы целевой блочный процесс PNA Management, предназначенный специально для селективного адсорбционного удаления ТМА из рециклового потока гидрокрекинга. Эта система в настоящее время с успехом применена на ряде промышленных установок, расположенных в разных регионах мира (рис. 4.16). От схемы одноступенчатого гидрокрекинга она отличается наличием адсорбера *4*.

В процессе адсорбции ТМА применен дешевый адсорбент с высокой селективностью по отношению к ТМА. Циркулирующий поток выводится не с низа, а сбоку колонны и очищается в адсорбере перед возвратом в реактор. В результате концентрация ТМА в системе сохраняется низкой и не имеет места закоксовывание катализатора и загрязнение оборудования. Конверсия сырья повышается с 90—95 % до 100 %, и дополнительный доход от работы установки гидрокрекинга существенно возрастает.

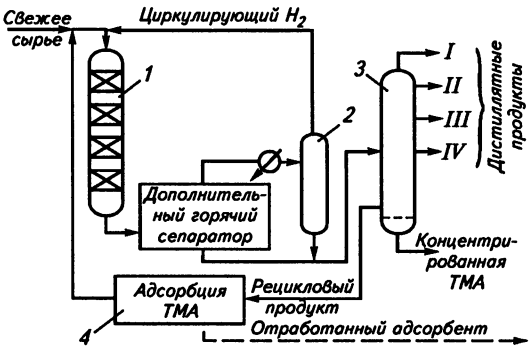


Рис 4.16. Способы удаления тяжелой многоядерной ароматики (ТМА) из систем гидрокрекинга с рециркуляцией:

1 — реактор гидрокрекинга; *2* — сепаратор; *3* — фракционная колонна; *4* — адсорбер

Период окупаемости самого блока удаления ТМА адсорбцией при реконструкции установок ГК составляет менее одного года.

Использование изложенных способов удаления тяжелой многоядерной ароматики, образующейся в процессе гидрокрекинга, может быть полезным и в случае облагораживания рециркулирующих продуктов в сопряженных системах, например ГК — ККФ, что позволяет увеличить общий выход светлых продуктов (бензина в процессе каталитического крекинга и дизельного топлива в процессе гидрокрекинга) и снизить расход микросферического катализатора в процессе ККФ.

Таким образом, применение системы удаления образующейся в процессе гидрокрекинга тяжелой многоядерной ароматики можно считать одной из важнейших разработок для совершенствования процесса.

В последние годы не менее важным направлением совершенствования процесса (в частности для увеличения выхода ценных жидких продуктов за счет снижения газообразования) является модернизация внутренних устройств реактора.

При сильно экзотермичных реакциях гидрокрекинга и необходимости съема избыточной теплоты подачей холодного водорода важно обеспечить равномерное распределение парожидкостной реакционной смеси и эффективное охлаждение катализатора по всей радиальной площади и высоте слоя в каждой секции.

Улучшение температурных профилей работы катализатора позволило без снижения производительности установок и степени конверсии по секциям увеличить выход жидких продуктов на 3—5 %. Наряду с этим лучший контроль за температурными градиентами по площади и высоте слоя катализатора в секциях увеличил гарантию безопасного ведения процесса, предрасположенного к резкому росту температуры в возможных случаях сбоев в режиме.

В целом технология гидрокрекинга последних лет претерпела существенные изменения относительно предыдущих моделей гидродеструкционных процессов. С учетом этих изменений и новыми возможностями получения более дешевого водорода можно однозначно определить, что гидрокрекинг будет играть в ближайшие 20 лет нового века веду-

щую роль в решении важнейших проблем мировой нефтепереработки, в частности в производстве бессернистых деароматизированных и низкозастывающих дизельных топлив.

Одна из современных модификаций процесса гидрокрекинга — процесс изокрекинга на катализаторе, обеспечивающий наряду с удалением гетеросоединений и ароматических углеводородов селективную гидроизомеризацию *н*-парафинов.

В заключение хотелось бы отметить, что в связи с ужесточением требований к нефтепродуктам, прежде всего по содержанию серы, процессы гидроочистки и гидрокрекинга будут развиваться в направлении создания более эффективных катализаторов, комбинирования процессов гидроочистки с процессами деметаллизации и удаления тяжелой многоядерной ароматики, совершенствования аппаратурного оформления, создания более эффективных схем гидропереработки.

Глава 5
ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЕЗАВОДСКИХ ГАЗОВ

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

5.1. Характеристика нефтезаводских газов

На нефтеперерабатывающем предприятии углеводородные газы образуются на установках АВТ при стабилизации легких продуктов (в основном бензинов), при проведении процессов термической, термокаталитической и термогидрокаталитической переработки углеводородного сырья.

По своему химическому составу газы бывают предельные и непредельные, а по молекулярной массе — жирные и сухие.

К числу предельных газов относятся все соответствующие углеводороды парафинового ряда. К непредельным — моно- и диолефины нормального и изостроения.

В табл. 5.1 приведены примерные составы углеводородных газов основных процессов нефтепереработки.

Таблица 5.1. Состав углеводородных газов основных процессов нефтепереработки (обобщенные данные)

Компоненты	Состав газа, % (мас.), процессов							
	АВТ	каталитического риформинга	гидроочистки дизельного топлива	гидрокрекинга вакуумного дистиллята	замедленного коксования гудрона	термического крекинга под давлением	каталитического крекинга	пиролиза бензина
$CH_4 + H_2$	2,7	19,0	34,0	6,9	36,3	16,2	13,0	18,2
Этилен	—	—	—	—	1,7	2,5	5,0	43,4
Этан	5,1	21,0	24,5	14,0	18,2	17,0	8,0	3,5
Пропилен	—	—	—	—	5,9	9,0	23,8	20,8

Продолжение

Компоненты	Состав газа, % (мас.), процессов							
	АВТ	каталитического риформинга	гидроочистки дизельного топлива	гидрокрекинга вакуумного дистиллята	замедленного коксования гудрона	термического крекинга под давлением	каталитического крекинга	пиролиза бензина
Пропан	41,3	32,0	20,5	44,7	17,0	21,5	10,8	0,4
Изобутилен	—	—	—	—	2,3	4,5	7,2	1,0
н-Бутилен	—	—	—	—	3,7	0,8	12,8	3,9
н-Бутан	50,9	16,0	—	10,4	9,5	14,5	4,8	0,4
Изобутан	13,0	12,0	21,0	24,0	5,6	5,0	14,6	3,0
Бутадиен	—	—	—	—	—	—	—	5,4
Сумма непредельных	—	—	—	—	13,6	25,8	48,8	74,5

Технологический газ установок АВТ и термогидрокаталитических процессов содержит только предельные углеводороды и водород.

При проведении термических и части термокаталитических процессов образуются непредельные углеводородные газы.

Естественно, что составы технологического газа на разных предприятиях существенно отличаются друг от друга. Он зависит как от профиля завода и от соотношения мощностей отдельных процессов, так и от качества перерабатываемой нефти и от степени загруженности отдельных установок.

Сухой газ состоит преимущественно из 3,0—3,5 % (мас.) водорода, 26—27 % (мас.) метана, до 30 % (мас.) этана и 27—28 % (мас.) этилена. Примеси—углеводороды: до 8 % пропан-пропиленовые и до 5 % (мас.) бутан-бутиленовые. Жирная часть технологических газов включает углеводороды фракций C_3—C_4 и выше.

С целью оптимизации использования тех или иных компонентов технологических газов на современных предприятиях проводят раздельную переработку предельных и непредельных газов.

5.2. Использование и разделение нефтезаводских газов

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

— метан-этановую (сухой газ), иногда этановую, которую используют как сырье пиролиза или в качестве хладагента на установках глубокой депарафинизации масел и т.д.;

— пропановую — сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ и хладагент для производственных установок;

— изобутановую — сырье установок алкилирования, производств синтетического каучука и МТБЭ, ЭТБЭ;

— бутановую, используется для получения бутадиена, в качестве бытового сжиженного газа и компонента автобензинов для регулирования их пусковых свойств;

— изопентановую — сырье для производства изопренового каучука и высокооктановый компонент автобензинов;

— пентановую — сырье для процессов пиролиза, изомеризации и т.д.; иногда смесь пентанов и более тяжелых углеводородов не разделяют на фракции, а используют как газовый бензин.

Продуктами переработки непредельного углеводородного сырья являются следующие фракции:

— пропан-пропиленовая — сырье процессов полимеризации и алкилирования, нефтехимических производств;

— бутан-бутиленовая — сырье установок алкилирования для производств метилэтилкетона, полиизобутилена, синтетического каучука и др.;

— этан-этиленовая и пентан-амиленовая, используемые как нефтехимическое сырье.

Углеводородные фракции получают на нефтеперерабатывающих предприятиях на установках газофракционирования, и они по своему качеству должны соответствовать определенным нормам стандартов, технических условий и т.п. Для достижения этих норм сырье процесса фракционирования необходимо, как правило, подготовить.

Подготовка технологических углеводородных газов включает следующие операции: 1) осушку; 2) очистку; 3) абсорбцию; 4) компрессию и конденсацию; 5) ректификацию.

Осушку применяют при последующей низкотемпературной ректификации газа (например, с выделением этилена). При этом необходимая степень осушки газа определяется не только возможными условиями конденсации воды при последующей переработке, но и возможностью образования гидратов (комплексных соединений молекул углеводородов и воды). Осушку проводят как с использованием жидких (гликолей), так и (в основном) твердых поглотителей (кислотоустойчивых цеолитов).

Очистка — удаление химических примесей из углеводородов или превращение их в безвредные химические соединения. Примесью называется такое химическое соединение, присутствие которого наносит вред при применении конкретных углеводородов. Многие примеси, подлежащие удалению из потока углеводородных газов, такие, как сероводород H_2S, меркаптановая сера RSH и нафтеновая кислота RCOOH, представляют собой кислотные соединения. Они вызывают коррозию оборудования и дезактивацию катализаторов последующих процессов переработки углеводородных фракций.

Часто применяется такой удобный очистной реагент, как раствор щелочи. Это неорганическое вещество не растворяется в углеводородах, легко перекачивается и сравнительно недорого.

Кислотно-щелочные реакции протекают по следующим уравнениям:

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O;$$
$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O;$$
$$RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O;$$
$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O.$$

Удаление примеси из потока углеводорода на нефтеперерабатывающем заводе с помощью щелочного очистного раствора связано с переносом массы (переход массы примеси из углеводородной фазы в водный раствор). Величина переноса массы М — результат взаимодействия трех независимых переменных величин:

$$M = KA\Delta C,$$

где K — коэффициент переноса массы для данного углеводорода и системы водного раствора; A — площадь поверхностного контакта, достаточная для перехода примеси из углеводорода в водную фазу; ΔC — движущая сила концентрации, заставляющая примесь покинуть углеводород и перейти в водную фазу.

С инженерной точки зрения практически невозможно повлиять на коэффициент переноса массы, разве что в результате изменения температуры. Но можно повлиять на два других условия увеличением площадей граничных поверхностей для переноса массы. Это подтверждается широким подбором имеющихся на сегодняшний день набивок насадочной колонны, тарелок ректификационной колонны, статических мешалок, устройств с вращающимися дисками и прочей аппаратуры.

Наиболее часто встречающаяся проблема в системах очистки, применяющих дисперсионное смешивание, состоит в уносе водной фазы вместе с очищаемым углеводородом. Унесенная щелочь становится еще одной примесью, подлежащей удалению. При увеличении скорости потока углеводорода через сепаратор фаз определенного размера время пребывания, необходимое для выпадения щелочных капель из углеводорода, становится недостаточным, и многие капли уносятся потоком.

В одной из технологий очистки газовых углеводородов от сернистых соединений с помощью каустической соды Fiber-Film™ для этих целей используются специальные твердоволоконные контакторы. Плотная упаковка волокон обеспечивает большую пограничную площадь, на которой адсорбируется водная фаза. Углеводородная же фаза при этом протекает свободно и образования эмульсий не происходит. Таким образом, нет уноса водной фазы после очистки углеводородов и происходит максимальное удаление примесей.

В настоящее время традиционной считается очистка газовых углеводородов от H_2S водными растворами этаноламинов, фенолятов и др. Иногда используют последовательную абсорбционную осушку этилен-

гликолем и очистку этаноламином этого газового потока. Пенообразование в сорбционных аппаратах, требующее использования специальных пеногасителей, — одна из проблем этих технологий.

На современных газо- и нефтеперерабатывающих предприятиях для фракционирования углеводородных газов используют физические методы абсорбции, компрессии и конденсации, ректификации, а также их сочетание. Так, на российских НПЗ существуют абсорбционно-газофракционирующие (АГФУ), конденсационно-ректификационные (КРУ) и газофракционирующие (ГФУ) установки.

Абсорбция — обратимый (десорбция) процесс разделения углеводородных газов, основанный на избирательном поглощении отдельных компонентов (жирного газа) абсорбентом (бензиновая или керосиновая фракция). При этом растворимость углеводородов в абсорбенте увеличивается с повышением давления, молекулярной массы и снижением температуры процесса ниже критической температуры абсорбируемого газа. Повышение же температуры и низкое давление — благоприятные условия для процесса десорбции, т.е. по сути регенерации абсорбента.

Компрессия и конденсация — два взаимосвязанных процесса, позволяющие сократить объемы перерабатываемого сырья и разделить его на компоненты в соответствии с их критическими температурами и давлениями. В промышленности используют в качестве хладагентов воду, воздух, аммиак, пропан или этан.

Ректификация сжиженных газов отличается от ректификации нефтяных фракций повышенным давлением (позволяющим уменьшить объемы оборудования и создать жидкостные орошения и необходимое для разделения температурное поле) и высокой четкостью ректификации (вследствие близости температур кипения разделяемых фракций).

Выбор сочетаний и последовательности вышеуказанных методов фракционирования технологических углеводородных газов зависит как от состава последних, так и от требуемого ассортимента продукции.

Материальный баланс установок газофракционирования при переработке газов приведен в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Материальный баланс установок газофракционирования при переработке предельных (I) и непредельных (II) газов, % (мас.)

Статьи баланса	I	II
Поступило		
Газ и головка стабилизации АТ и АВТ	72,5	—
Головка стабилизации каталитического риформинга	27,5	—
Газ и головка стабилизации:		
термического крекинга	—	25,5
коксования	—	28,5
каталитического крекинга	—	46,0
Всего	100,0	100,0

Продолжение

Статьи баланса	I	II
Получено		
Сухой газ	4,8	30,5
Фракции:		
пропановая	24,5	—
пропан-пропиленовая	—	25,5
изобутановая	14,6	—
бутановая	36,8	—
бутан-бутиленовая	—	37,5
C_5 и выше	19,3	6,5
Всего	100,0	100,0

В случае, если технологический углеводородный газ содержит много сухой части, и особенно метана (газы термических процессов), то целесообразно отделить последнюю методом абсорбции с дальнейшим разделением смеси ректификацией.

Применение одной только абсорбции для отделения сухого газа малоэффективно. Это связано с тем, что 100%-е выделение из технологических газов сухой части методом абсорбции приведет к уносу некоторого количества более тяжелых компонентов (C_3+). Достижение же 100%-й чистоты сухого газа (т.е. отсутствие фракции C_3+) неизбежно приведет к его потере и попаданию во фракцию C_3—C_4.

Решить эту проблему позволяет использование фракционирующего абсорбера, сочетающего процессы абсорбции фракции C_3+ и десорбции сухого газа (рис. 5.1).

Фракционирующий абсорбер — это комбинированная колонна, в верхнюю часть которой подают холодный абсорбент, в нижнюю — теплоту (водяной пар или горячая струя), а в среднюю — технологический углеводородный газ.

В верхней части (25—30 тарелок) происходит абсорбция фракций (C_3+), а в нижней (25—30 тарелок) — частичная регенерация абсорбента за счет подводимой теплоты. Основной абсорбент — нестабильная бензиновая фракция. Дополнительная абсорбция унесенных фракций C_3+ осуществляется стабильным бензином (рис. 5.2). Кроме того, для снятия теплоты абсорбции аппарат оборудован системой циркуляционных орошений.

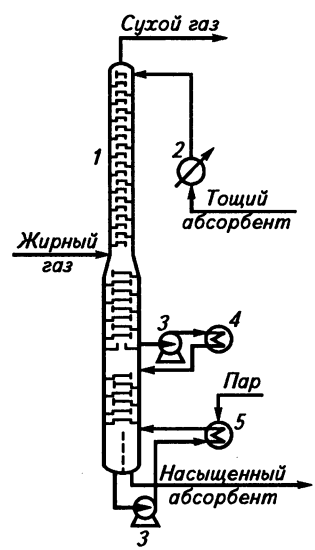


Рис. 5.1. Фракционирующий абсорбер (деэтанизатор):

1 — колонна; *2, 4* — холодильник абсорбента; *3* — насос; *5* — кипятильник

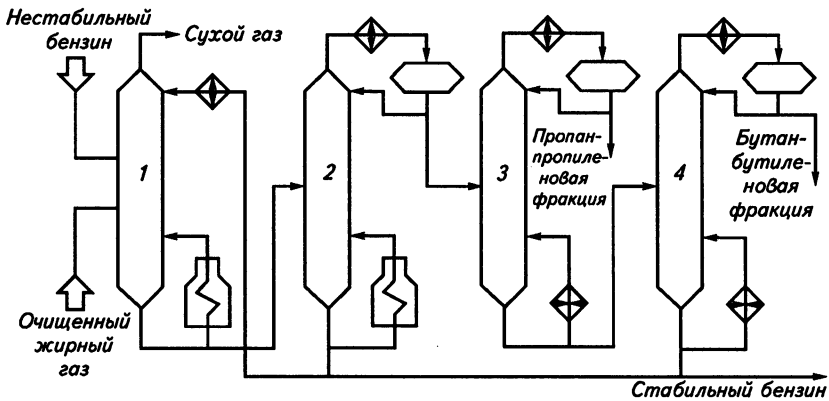


Рис. 5.2. Принципиальная схема абсорбционно-газофракционирующей установки (АГФУ):

1 — фракционирующий абсорбер; *2* — стабилизационная колонна; *3* — пропановая колонна; *4* — бутановая колонна

С верха фракционирующего абсорбера *1* выводится сухой газ (C_1—C_2), а с низа вместе с тощим абсорбентом выводятся углеводороды C_3 и выше. Деэтанизированный бензин, насыщенный углеводородами C_3+, после подогрева в теплообменнике подается в стабилизационную колонну *2*, нижним продуктом является стабильный бензин, а верхним — головка стабилизации. Из нее (иногда после сероочистки) в пропановой колонне *3* выделяют пропан-пропиленовую фракцию. Остаток пропановой колонны разделяется в бутановой колонне *4* на бутан-бутиленовую фракцию и остаток (C_5+), который объединяется со стабильным бензином.

В блоке ректификации ГФУ (рис. 5.3) из технологического углеводородного газа сначала в деэтанизаторе *1* извлекают сухой газ. Кубовый остаток деэтанизатора направляют в пропановую колонну *2*, где происходит разделение на фракции C_3 и C_4+. Последняя служит сырьем для бутановой колонны *3*. Отбираемая с верха бутановой колонны фракция ΣC_4 служит сырьем для изобутановой колонны *4*, где происходит ее разделение на *н*-C_4 и *i*-C_4.

Остаток колонны *3* подается далее в пентановую колонну *5*, где в виде верхнего ректификата выводится смесь пентанов, которая в изопентановой колонне *5* разделяется на *н*-пентан и изопентан. Нижний продукт колонны *5* — фракция C_6+ выводится с установки.

В табл. 5.3 и 5.4 приведен технологический режим ректификационных колонн установок ГФУ и АГФУ.

Известно, что затраты при ректификации определяются преимущественно флегмовым числом и числом тарелок в колонне. Для близкокипящих компонентов с малой относительной летучестью эти параметры особенно велики. Поэтому из общих капитальных и эксплуатационных затрат на газофракционирование существенная (около половины) часть

приходится на разделение фракций *i*-C_4—*н*-C_4 и *i*-C_5—*н*-C_5. В этой связи на НПЗ часто ограничиваются фракционированием предельных газов без разделения фракций C_4 и выше.

Таблица 5.3. Технологический режим колонн ГФУ

№ п/п (см. рис. 5.3)	Ректификационная колонна*	Давление, МПа	Температура, °С	
			верха	низа
1	Деэтанизатор	2,6—2,8	25—30	110—115
2	Пропановая	1,2—1,4	62—68	145—155
3	Бутановая	2,0—2,2	58—65	110—115
4	Изобутановая	1,0—1,2	65—70	80—85
5	Пентановая	0,3—0,4	75—80	120—125
6	Изопентановая	0,35—0,45	78—85	95—100

* Общее число тарелок — от 390 до 720.

Обычно чистота отбираемой фракции ΣC_3 составляет 96, а ΣC_4 — 97 %; отбор от потенциала — соответственно 82 и 95 %; сухой газ на 90 % состоял из фракций C_2–.

С установок АГФУ блока разделения непредельных газов уходят сухой газ, пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции. В типичных заводских газах из непредельных углеводородов присутствуют только олефины: этилен, пропилен, бутилены. Углеводороды более вы-

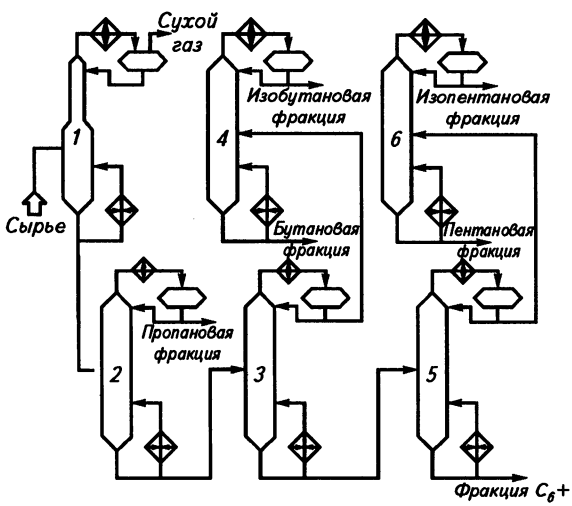


Рис. 5.3. Принципиальная схема газофракционирующей установки (ГФУ):

1 — деэтанизатор; *2* — пропановая колонна; *3* — бутановая колонна; *4* — изобутановая колонна; 5 — пентановая колонна; *6* — изопентановая колонна

сокой непредельности (ацетилен, бутадиен) содержатся лишь в газах пиролиза, а в газах термического крекинга появляются только при значительном ужесточении режима.

Таблица 5.4. Технологический режим колонн АГФУ

Параметры	Ректификационные колонны (см. рис. 5.2)			
	1	*2*	*3*	*4*
Давление, МПа	1,35	0,93	1,73	0,59
Температура, °С:				
верха	35	78	44	48
питания	40	150	86	61
низа	130	218	107	106
Число тарелок	60	60	60	60
Флегмовое число	—	2	3	3

5.3. Алкилирование изобутана олефинами

5.3.1. Особенности процесса алкилирования

Во всем мире возрастают требования государственных органов и автомобилестроительной промышленности к нефтепереработчикам по производству более чистых моторных топлив с пониженным содержанием компонентов, которые традиционно использовались для повышения октанового числа. Проблемы повышения качества воздуха имеются во многих крупнейших городах мира.

Сегодня мировое сообщество считает целесообразным ввести всемирный запрет на использование этилированного бензина, при этом необходимо узаконить более жесткие спецификации чистых топлив. Основные документы: Европейская программа «Авто-Ойл» и американская программа по реформулированным бензинам.

Алкилат был назван в США «жидким золотом» для производства реформулированных бензинов, так как он является высокооктановым компонентом компаундирования, имеет низкую чувствительность октанового числа по исследовательскому и моторному методам, не содержит олефинов, ароматических углеводородов и бензола, имеет низкое содержание серы, характеризуется низким давлением паров по Рейду, кроме того, получен облагораживанием продуктов нефтепереработки пониженной ценности.

В 1932 г. В. Н. Ипатьев показал возможность взаимодействия изобутана, считавшегося до того «инертным» углеводородом, с олефинами. В качестве катализатора был использован $AlCl_3$. Эта реакция, разработанная затем с применением других катализаторов (серной кислоты и позднее фтористого водорода) была быстро внедрена в промышленность.

Первые промышленные установки сернокислого алкилирования были введены в эксплуатацию в конце 30-х гг., а установки фтористо-водородного алкилирования — в 1942 г. Целевым продуктом вначале был исключительно компонент авиационного высокооктанового бензина, и лишь в послевоенные годы алкилирование стали использовать для улучшения моторных качеств товарных автомобильных бензинов.

Ценность алкилата как компонента бензина достигла сегодня в США новых высот в результате постепенного отказа от использования МТБЭ. В других странах, возможно, сохранится использование МТБЭ, однако потребуется больше высокооктановых компонентов с пониженным содержанием вредных примесей и нежелательных компонентов, так как требования спецификаций по бензинам постоянно ужесточаются.

Алкилат — идеальный компонент для компаундирования с целью получения реформулированных автобензинов. Его влияние на качество бензина по сравнению с другими компонентами показано в табл. 5.5.

Таблица 5.5. Состав бензиновых компонентов и его влияние на свойства суммарного бензина

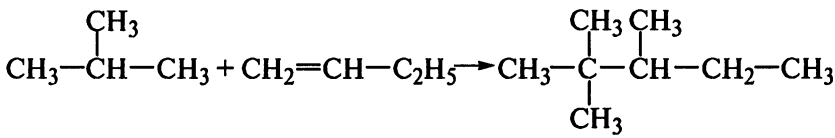
Состав, свойства	Риформат	Катализат (ККФ)	Этанол	МТБЭ	Изомеризат	Алкилат
Ароматические углеводороды	+	+	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Бензол	+	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Сернистые соединения	Отс.	+	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Олефиновые углеводороды	Отс.	+	Отс.	Отс.	Отс.	Отс.
Упругость паров	+	+; –	—	+; –	—	+
Смешиваемость	+	+	—	+	+	+

Примечание. «+» — присутствие (для состава) и положительное влияние (для свойств); «–»— отрицательное влияние; Отс. — отсутствие (для состава).

Отметим, что первые четыре показателя состава нежелательны, на них имеются жесткие ограничения. В алкилате они вообще отсутствуют. Процесс предназначен для получения высокооктановых бензиновых фракций с высокой стабильностью и детонационной стойкостью в присутствии катализатора. Наиболее распространены в качестве катализатора кислоты концентрированная серная и фтороводородная.

Поскольку фтороводородная кислота обладает токсичными свойствами, в последние 10 лет предпочтение отдается технологии с использованием в качестве катализатора серной кислоты.

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



В принципе алкилат можно получать как напрямую (i-$C_4 + C_{3-5} = \rightarrow$ алкилат), так и косвенным путем (i-$C_4 + C_{3-5} = + H_2 \rightarrow$ алкилат). В соответствии с этим существуют технологии прямого и косвенного алкилирования. Прямое алкилирование бывает гомогенным (фтористо-водородным или сернокислотным) и гетерогенным (технология Alkilene). Примером косвенного алкилирования является технология ZnAlk.

Процесс алкилирования протекает с участием катализатора при умеренных температурах (0—30 °С) и давлении (0,3—1,2 МПа).

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

Первичные реакции алкилирования приведены ниже:

$$C_3 = + i\text{-}C_4 \rightarrow i\text{-}C_7 \text{ (ИОЧ 88; МОЧ 87);}$$

$$C_4 = + i\text{-}C_4 \rightarrow i\text{-}C_8 \text{ (ИОЧ 96; МОЧ 94);}$$

$$C_5 = + i\text{-}C_4 \rightarrow i\text{-}C_9 \text{ (ИОЧ 88; МОЧ 87).}$$

Вторичные реакции дают целый ряд соединений:
полимеризация:

$$2C_3H_6 \rightarrow C_6H_{12};$$

перенос водорода:

$$C_5H_{10} + 2i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow C_5H_{12} + C_8H_{18};$$

диспропорционирование:

$$2C_8H_{18} \rightarrow C_7H_{16} + C_9H_{20};$$

крекинг:

$$C_{12}H_{26} \rightarrow C_7H_{14} + C_5H_{12}.$$

Главное преимущество процесса — то, что в присутствии катализатора он протекает в строго определенном направлении, обеспечивая высокий выход целевого продукта.

5.3.2. Управление процессом

Сырьем процесса служат углеводородные газы крекинга, коксования или пиролиза — изобутан и олефины. Так как реакция протекает по карбоний-ионному механизму (с образованием карбоний-иона), то ал-

килирование олефинов в первую очередь будет осуществляться наиболее устойчивым третичным карбоний-ионом, т. е. изобутаном. Вторичные и тем более первичные карбоний-ионы (бутан, пентан) не алкилируются с использованием известных сегодня катализаторов.

Гомогенное каталитическое алкилирование изобутаном этилена идет труднее, чем бутилена. Пропилен занимает промежуточное положение между этиленом и бутиленом.

Для промышленного алкилирования сегодня используют кислотные катализаторы — в основном серную и плавиковую (фтористо-водородную) кислоту.

Выбор катализатора обусловлен хорошей избирательностью, технологичностью применения, рентабельностью, длительностью работы вследствие возможности регенерации.

Использование плавиковой кислоты позволяет, как было сказано выше, поддерживать температуру ~ 30—32 °С и давление на уровне 0,7—0,8 МПа. Преимущества фтористо-водородного алкилирования следующие:

— легче происходит регенерация катализатора, что снижает его расход;

— возможно водяное охлаждение реактора (отсутствие специального холодильного цикла);

— выше ресурсы алкилирующего агента, так как появляется возможность использования в этом качестве широкой пропилен-бутиленовой фракции.

Основные недостатки использования плавиковой кислоты: токсичность и коррозионная агрессивность, что требует применения специальных сталей при изготовлении оборудования.

Безусловно, широкие возможности имеет гетерогенный процесс алкилирования с использованием твердого подвижного катализатора.

Одной из перспективных схем промышленного алкилирования, не связанной с потенциальной опасностью применения и утилизации жидких кислот, можно считать технологию с использованием твердых катализаторов, например Alkilene (фирма UOP).

Основная масса используемого катализатора в настоящее время — это серная кислота. Решающее значение имеет концентрация кислоты. Так, для алкилирования изобутаном бутиленов можно использовать 96—98%-ю, а для алкилирования пропилена — только 98—100%-ю серную кислоту.

Характерно, что в результате основной реакции присоединения изобутана к олефину происходит одновременная структурная изомеризация, что свидетельствует о наибольшей вероятности карбоний-ионного механизма. Наряду с основной реакцией алкилирования, при которой на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина, протекают побочные реакции: самоалкилирование; деструктивное алкилирование; полимеризация.

Перенос водорода (самоалкилирование). Так, взаимодействие изобута-

на с пропиленом частично идет в следующем направлении:

$$2i\text{-}C_4H_{10} + C_3H_6 \rightarrow i\text{-}C_8H_{18} + C_3H_8.$$

Реакция нежелательна, так как вызывает повышенный расход изопарафина и образование малоценного пропана.

Деструктивное алкилирование. Первичные продукты алкилирования расщепляются, и образующийся олефин (отличающийся от исходного) вновь реагирует с исходным парафином, например,

$$2i\text{-}C_4H_{10} + C_3H_6 \rightarrow i\text{-}C_5H_{12} + i\text{-}C_6H_{14}.$$

Полимеризация. Кислотные катализаторы вызывают полимеризацию олефинов, поэтому неблагоприятный для процесса режим (малая концентрация изопарафина, недостаточная активность катализатора и повышенная температура) вызывают появление полимеров в составе продуктов алкилирования.

В процессе алкилирования происходит постепенное дезактивирование катализатора — падение концентрации кислоты и ее потемнение, вызываемое взаимодействием кислоты с непредельными углеводородами и влагой. Влага может содержаться в сырье, а также образуется в результате побочного взаимодействия олефинов с кислотой:

$$C_nH_{2n} + H_2SO_4 \rightarrow C_nH_{2n-2} + 2H_2O + SO_2.$$

При понижении концентрации кислоты ослабляется целевая реакция алкилирования и увеличивается доля полимеризующихся олефинов. Требуемую концентрацию кислоты в реакционной зоне поддерживают частичной или полной заменой отработанной кислоты свежей.

Реакция алкилирования протекает с положительным тепловым эффектом (≈960 кДж, или 230 ккал на 1 кг алкилата). Для поддержания изотермического режима выделяющуюся теплоту необходимо непрерывно отводить из реакционной зоны.

Термодинамически алкилирование — низкотемпературная реакция. Пределы температур промышленного сернокислотного алкилирования от 0 до 10 °С; алкилирование в присутствии фтористого водорода проводят при несколько более высокой температуре — примерно 25—30 °С. Такое различие можно объяснить тем, что при температурах выше 10—15 °С серная кислота начинает интенсивно окислять углеводороды.

Понижение температуры хотя и замедляет алкилирование, но увеличивает его избирательность в сторону образования первичного продукта алкилирования, в связи с чем качество получаемого алкилата улучшается. Снижение температуры на 10—11 °С вызывает повышение октанового числа алкилата примерно на 1. Чрезмерное понижение темпе-

ратуры ограничено из-за затвердевания кислоты-катализатора, а также увеличения вязкости катализатора и, следовательно, трудности его диспергирования в реакционной смеси. Возможность проведения реакции при более высокой температуре — одно из достоинств фтористого водорода, так как это упрощает систему отвода теплоты от реакционной смеси.

Давление в реакторе выбирают с таким расчетом, чтобы все углеводородное сырье или основная его часть находилась в жидкой фазе. Давление в промышленных реакторах составляет в среднем 0,3—1,2 МПа.

Применяемые катализаторы вызывают полимеризацию олефинов, поэтому необходимо, чтобы концентрация олефинов в реакционной смеси была значительно ниже, чем требуется по стехиометрическому уравнению реакции. С этой целью практикуется разбавление сырья потоком изобутана, непрерывно циркулирующего в системе (табл. 5.6). Мольное соотношение изобутан : олефин в углеводородной смеси, поступающей на алкилирование, составляет обычно (4 ÷ 10) : 1; наиболее часто применяется шести- или семикратное разбавление. При избытке изобутана повышается качество алкилата и подавляются не только полимеризация, но и побочные реакции деалкилирования. Так как при большой кратности изобутана избирательность процесса увеличивается, расход олефинов на единицу количества изобутана сокращается. Увеличивать соотношение изобутан : олефин более 10 : 1 малоэффективно. Следует учитывать, что при повышенной кратности изобутана возрастают эксплуатационные расходы на его циркуляцию и охлаждение, а также требуется увеличивать размеры основных аппаратов.

Таблица 5.6. Показатели и выход продукта при производстве алкилата — компонента автомобильного бензина

Показатели	Олефиновое сырье		
	пропилен	бутилены	амилены
Расход изобутана, кг на 1 кг олефинового сырья	1,38—1,47	1,035—1,096	0,83—1,20
Выход суммарного алкилата, объем на 1 объем олефинового сырья	1,75—1,78	1,70—1,72	1,6*
Октановое число алкилата**	89—91 (ИОЧ); 87—90 (МОЧ)	92—96 (ИОЧ); 92—94 (МОЧ)	88—90 (ИОЧ); 87—89 (МОЧ)

* Выход депентанизированного суммарного алкилата.
** ИОЧ — исследовательский метод; МОЧ — моторный метод.

Большое значение имеет интенсивность перемешивания углеводородной фазы и катализатора, так как взаимная растворимость их очень невелика. Очевидно, реакция идет в катализаторной фазе и на границе

раздела фаз между растворенными в катализаторе изобутаном и олефиновым компонентом сырья. В отсутствие или при недостатке изобутана контакт олефина с кислотой вызывает полимеризацию олефинов. Интенсивное перемешивание способствует также отделению образовавшегося алкилата от катализатора. Стремление увеличить концентрацию изобутана в месте ввода смеси привело к разработке специальных смесительных и циркуляционных устройств, позволяющих увеличивать соотношение изобутана и олефина в сырьевой смеси до 100 : 1 и более.

Понятие продолжительности реакции для данного процесса условное, так как в соответствии с изложенным выше реакция может протекать не во всем объеме катализатора. Относительными считаются и принимаемый обычно за основу показатель объемной скорости, и обратная ему величина — условная продолжительность реакции.

За объем катализатора должен быть принят объем кислоты, диспергированной в реакторе, так как остальная ее часть, попадающая в зону отстоя или не образовавшая эмульсии из-за недостаточно интенсивного перемешивания, фактически не будет катализировать алкилирование. Однако учесть этот объем невозможно, и в данном случае условная объемная скорость выражается объемным количеством олефинов, подаваемым в час на единицу объема катализатора. Объемная скорость в значительной степени зависит от интенсивности перемешивания реакционной массы, особенно в местах ввода олефинов. Недостаточный массообмен вызывает местные перегревы реакционной смеси и снижение качества алкилата. Средняя объемная скорость подачи олефинов для сернокислотного алкилирования 0,1—0,6 $ч^{-1}$.

Полнота протекания реакции обеспечивается при длительности пребывания углеводородной фазы в реакторе 5—10 мин для фтористоводородного и 20—30 мин для сернокислотного алкилирования. При этом объемное соотношение катализатор : углеводород принимают равным 1 : 1 (установлено исходя из наличия в реакторе однородной эмульсии углеводородов в кислоте). Увеличение относительного объема кислоты не вредит процессу, но повышает вязкость смеси и соответственно расход энергии на перемешивание; уменьшение доли кислоты приводит к образованию ее эмульсии в углеводороде, к ухудшению качества алкилата и возрастанию расхода катализатора. Соотношение кислота : углеводород несколько изменяется в зависимости от концентрации кислоты, ее плотности, качества сырья, типа реактора и др. Указанное выше соотношение 1 : 1 является усредненным.

Необходимо отметить также, что в последние годы получили развитие следующие процессы подготовки сырья для алкилирования: изомеризация жирных газов с целью получения изобутана и изопентана; гидрогенизация диолефинов и ацетилена в олефины (процесс Alkyfining) и т.д.

5.3.3. Промышленные установки

СЕРНОКИСЛОТНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ

Наиболее важные переменные параметры, влияющие на качество алкилата на установке сернокислотного алкилирования: температура, качество перемешивания, объемная скорость, концентрация кислоты, концентрация жидкого изобутанового сырья в реакторе (реакторах). Обычно можно достичь оптимального компромиссного решения при согласовании параметров, поэтому всегда имеется несколько возможных вариантов проектирования новой установки для обеспечения требований по октановому числу с учетом особенностей имеющегося олефинового сырья.

Накоплены уникальный опыт и знания по технологии раздельной переработки различных видов олефинового сырья, помогающей повысить качество продукта по сравнению с алкилированием тех же олефинов при их смешении.

К двум основным процессам сернокислотного алкилирования относят процесс автоохлаждения — технология компании «Exxon-Mobil» и процесс компании «Stratko» с поточным охлаждением. Проект этих двух процессов основан на различных подходах к обеспечению требований по качеству.

В процессе Stratko с поточным охлаждением предусмотрено использование реактора, наполненного жидкостью из отстойника кислоты; теплота реакции отводится при помощи внутреннего пучка труб. В процессе автоохлаждения реакционная теплота используется при эксплуатации реактора при таком давлении, когда происходит кипение смеси кислоты и углеводородов. Таким образом, в реакторе с автоохлаждением и кислотном отстойнике образуется паровая фаза над двумя смешанными жидкими фазами. В результате требуется более высокое соотношение изобутан : олефины в процессе автоохлаждения для поддержания того же соотношения, какое достигается при поточном охлаждении. При этом система Stratko намного проще в эксплуатации.

Применительно к установке сернокислотного алкилирования возникают проблемы при смешивании изобутанового и олефинового сырья за пределами реактора, при выборе метода подачи сырья, при обеспечении интенсивности перемешивания внутри реактора.

Производство алкилата наивысшего качества при наименьшем потреблении кислоты достигается при соблюдении следующих условий:

— при максимальном увеличении соотношения изобутанов и олефинов в зоне смешения в результате предварительного перемешивания олефинового и изобутанового сырья;

— при быстром диспергировании сырья в кислотно-углеводородной эмульсии;

— при интенсивном перемешивании, обеспечивающем большую зону интерфейса эмульсии.

Олефиновый состав сырья обычно нельзя отнести к независимым переменным при работе установки алкилирования. Известны способы алкилирования, при которых достигается разделение разного типа олефинового сырья и их раздельное алкилирование в отдельных реакторах. При использовании такой технологии алкилирование всех олефинов можно осуществлять при оптимальных условиях, избегая при этом «отрицательной синергии» или антагонизма, что имеет место при совместном алкилировании некоторых видов олефинов. Огромное преимущество обеспечивается при оптимизации конструкции установки алкилирования в случаях смесей пропилена, бутилена и амилена, а также смесей изо- и нормальных олефинов. В результате можно обеспечить требования по качеству алкилата при более выгодных экономических условиях проведения реакции.

В зависимости от конструкции реактора и системы погоноразделения возможны несколько вариантов технологической схемы установки. Выше отмечалось, что реакция алкилирования протекает со значительным тепловым эффектом. Выделяющуюся теплоту отводят двумя способами: 1) охлаждением реакционной смеси через теплообменную поверхность; 2) охлаждением смеси частичным ее испарением.

Соответственно имеется два типа реакторов.

На рис. 5.4 представлена схема установки алкилирования изобутаном смеси пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций в автоохлаждающемся реакторе. Съем теплоты осуществляется за счет испарения пропана в самом реакторе и холодильных аппаратах.

Исходное сырье (ББФ — бутан-бутиленовая фракция) с ГФУ поступает в емкость *1*. Из емкости *1* насосом *2* через охладитель *3* подается ББФ в реактор *4*. Реактор представляет собой цилиндрический лежак, разделенный на несколько секций. Первые секции от трех до семи (предпочтительно 5 секций) снабжены мешалками для интенсивного перемешивания реагирующих компонентов. Исходное сырье подается параллельно во все отсеки, снабженные мешалками. Серная кислота поступает только в первый отсек. ППФ подается также в первый отсек. Однако в случае необходимости ее можно подавать во все отсеки, снабженные мешалками, вместе с ББФ.

Таким образом, в первый отсек поступают катализатор, изобутан и сырье, где они и контактируют при интенсивной работе мешалки. В результате начавшейся реакции алкилирования концентрация олефинового сырья и изобутана снижается. Поэтому во второй отсек добавляется свежая ББФ. Катализатор постепенно движется из одного отсека в другой, каждый раз встречаясь с новой порцией свежего сырья.

Два последних отсека предназначены для отстоя и отвода кислоты и продуктов реакции (алкилата). Алкилат после защелачивания и промывки поступает на блок ректификации.

Пропан, поступающий в реактор в составе ППФ, испаряется, тем самым отнимает определенное количество теплоты и поддерживает по-

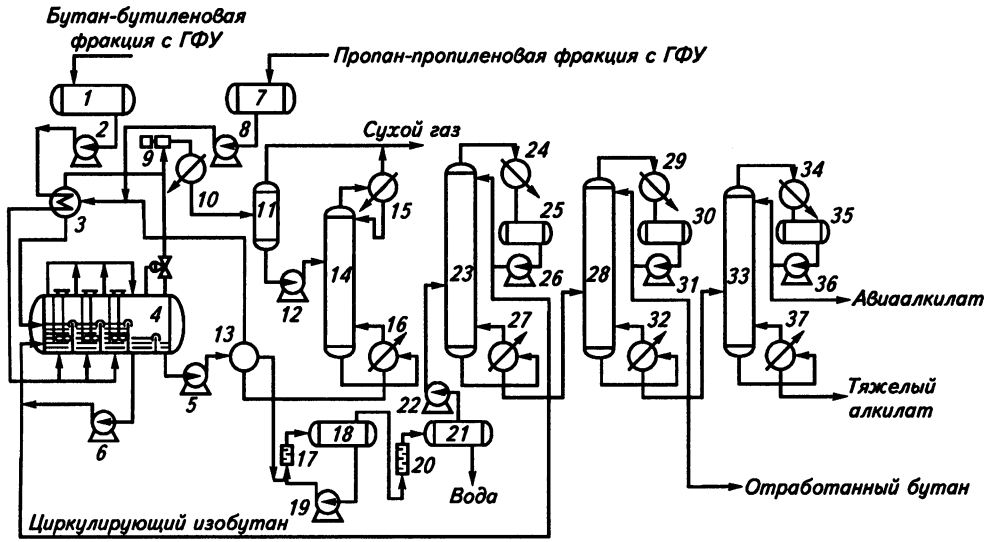


Рис. 5.4. Технологическая схема алкилирования изобутана в автоохлаждающемся реакторе:

1 — емкость для исходного сырья; *2* — насос для подачи сырья; *3* — переохладитель ББФ; *4* — самоохлаждающийся реактор с мешалками; *5* — насос для подачи продуктов алкилирования на защелачивание; *6* — насос для циркуляции серной кислоты; *7* — емкость для ППФ; *8* — насос для подачи ППФ в систему холодильного блока; *9* — компрессор; *10* — конденсатор; *11* — газосепаратор; *12* — насос для подачи жидкой фазы газосепаратора на ректификацию; *13* — теплообменник; *14* — пропановая колонна; *15* — парциальный конденсатор; *16, 27, 32, 37* — подогреватель-испаритель; *17, 20* — смеситель; *18, 21* — отстойник; *19* — циркуляционный насос; *22* — насос для подачи продуктов алкилирования на ректификацию; *23* — изобутановая колонна; *24, 29, 34* — конденсатор; *25, 30, 35* — емкость для орошения; *26, 31, 36* — насос для подачи орошения; *28* — бутановая колонна; *33* — колонна вторичной перегонки алкилата

стоянную температуру в реакторе, компенсируя теплоту реакции алкилирования. Изменяя в системе давление, можно влиять на интенсивность испарения пропана и тем самым регулировать температуру реактора в заданных пределах.

Доля вовлечения пропилена в реакцию алкилирования зависит от состава ППФ, т. е. от содержания в ней пропилена. Когда необходимо увеличить степень вовлечения пропилена в алкилат, увеличивают расход ППФ из емкости *7*, а избыток пропана в системе сбрасывают в сухой газ. При необходимости сокращения доли пропилена в реакции алкилирования сокращают расход ППФ из емкости *7*, уменьшают сброс пропана в сухой газ, увеличивают расход циркулирующего отработанного пропана с низа пропановой колонны *14*. Схема (см. рис. 5.4) отличается гибкостью и эффективностью.

Представленная на рис. 5.5 схема установки сернокислотного алкилирования с поточным охлаждением реакционной смеси имеет дополнительный блок охлаждения.

Олефины и пары изобутана перемешиваются в контакторе *1* с циркулирующей серной кислотой. Жидкие продукты из контактора пода-

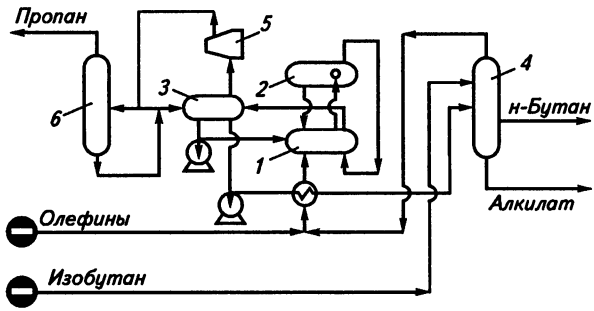


Рис. 5.5. Схема установки сернокислотного алкилирования с поточным охлаждением реакционной смеси (компания «Stratco»):

1 — реактор-контактор; *2* — отстойник; *3* — сепаратор; *4* — деизобутанизатор; *5* — компрессор; *6* — пропановая колонна

ются с высокой скоростью и в максимально большом количестве между реагирующими углеводородами и кислотой из отстойника *2*. Полный объем жидкости в контакторе поддерживается при практически постоянной температуре (±1 °С). Продукты реакции проходят через каплеотбойник *3*, который подает их в изобутановую колонну *4*. С низа этой колонны выходит алкилат, а сбоку — *н*-бутан. Головной погон этой колонны — изобутан — возвращают обратно в реактор. Секция охлаждения циркулирующих продуктов включает компрессор и пропановую колонну — депропанизатор, сверху которой выводится пропан, а снизу — циркулирующие продукты.

Легкий алкилат имеет высокое октановое число — 90—94 МОЧ и 92—96 ИОЧ. Материальный баланс установки при переработке бутан-бутиленовой (I) и смеси пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций (II) приведен ниже, % (мас.):

	I	II
Поступило:		
бутан-бутиленовая фракция	66,0	54,4
пропан-пропиленовая фракция	—	29,7
изобутан	34,0	15,9
Всего	100,0	100,0
Получено:		
легкий алкилат	79,1	69,5
тяжелый алкилат	3,4	5,9
пропан	2,1	14,0
отработанная бутан-бутиленовая фракция	15,4	10,6
Всего	100,0	100,0

Расходные показатели на 1 т сырья:

Пар водяной, Гкал	0,7—0,95
Электроэнергия, кВт · ч	250—300
Вода оборотная, $м^3$	15—20
Серная кислота (98,5%-я), кг	150—170
Щелочь (в расчете на 100%-ю), кг	3,2—3,6

ФТОРИСТО-ВОДОРОДНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ

Лицензии на фтористо-водородное алкилирование в промышленности принадлежат двум компаниям — «Philips Petroleum» и UOP.

Технология компании «Philips Petroleum» — одна из популярных в США и мире, по ее лицензии построены и работают 84 установки фтористо-водородного алкилирования. На рис. 5.6 дана принципиальная схема установки алкилирования по технологии компании «Philips Petroleum».

Осушенная жидкая смесь олефинов с изобутаном после смешения с дополнительным циркулирующим изобутаном поступает в реактор *1*, где интенсивно перемешивается с фтористо-водородным катализатором. Углеводородная часть полученных продуктов поступает во фракционирующую колонну *2*, в которой разделяется на пропан, циркулирующий изобутан, *н*-бутан и алкилат. Кислотную фазу (фтористый водород), образующуюся внизу реактора, возвращают снова в реактор. Незначительные количества растворенного фтористого водорода выделяются из товарного пропана в небольшой отпарной колонне *3*. Все товарные продукты подвергаются щелочной очистке.

Ниже приведены характеристики сырья и получаемого алкилата:

	I	II
Состав сырья, % (об):		
пропилен	0,8	24,6
пропан	1,5	12,5
бутилены	47,0	30,3
изобутан	33,8	21,8
н-бутан	14,7	9,5
изопентан	2,2	1,3
Стабилизированный алкилат:		
плотность, кг/м^3	701	711
давление насыщенных паров, кПа	41,4—45,3	41,4—45,3
температура выкипания по методу ASTM, °С:		
10 % (об.)	103	94
90 % (об.)	130	140
ИОЧ	96	93,5
Количество алкилата, полученного на 1 ед. массы олефина	1,78	1,76

Процесс фтористо-водородного алкилирования компании UOP проводится при низкой температуре в присутствии фтороводородной кислоты. На рис. 5.7 представлена принципиальная схема установки по технологии компании UOP.

Олефиновое сырье, смешанное с рециркулирующим изобутаном, попадает в реактор для контакта с фтористо-водородной кислотой. После реактора *1* алкилат-кислотная смесь отстаивается в отстойнике *2*, затем фтористо-водородная кислота рециркулируется снова в реактор. Используют реакторы трубчатого типа, так как реакция протекает при температуре 20—40 °С. Алкилат после отстаивания от основного объема фтористо-водородной кислоты поступает в колонну-регенера-

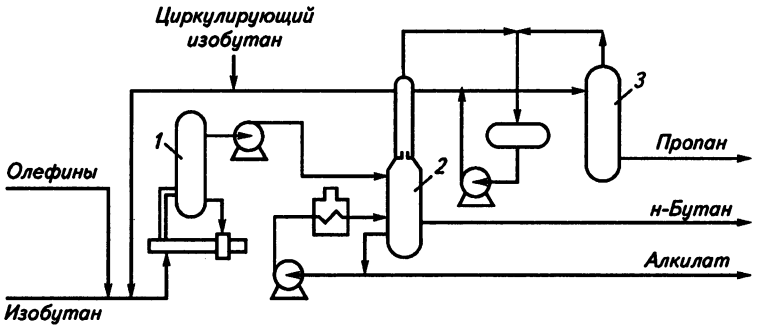


Рис. 5.6. Принципиальная схема установки фтористо-водородного алкилирования по технологии фирмы «Philips Petroleum»:

1 — реактор; *2* — фракционирующая колонна; *3* — отпарная колонна

тор *3*, где циркулирующий изобутан отделяется в виде бокового погона. Колонна-регенератор *3* обогревается внизу посредством циркуляции остатка через печь. При нагреве остатка до 200—205 °С разрушаются также органические фториды, образующиеся в качестве побочных продуктов реакции. При этом от алкилата отделяются изобутан, пропан и катализатор. С низа колонны выходит товарный моноалкилат. С верха колонны *3* уходят в газовой фазе пропан, фтористый водород и некоторое количество изобутана. После концентрации в депропанизаторе *4* часть этой смеси возвращают снизу в реактор, а остальное направляют в пропановую колонну *5*, с верха которой уходит отпаренный сероводород, а с низа — пропан со следами изобутана. Предусмотрена также регенерация кислоты, позволяющая снизить

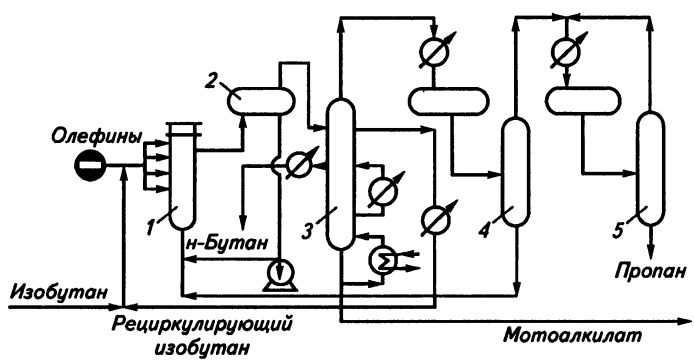


Рис. 5.7. Принципиальная схема установки фтористо-водородного алкилирования по технологии компании UOP:

1 — реактор; *2* — отстойник; *3* — колонна-регенератор; *4* — депропанизатор; *5* — пропановая колонна

расход катализатора на 1 т алкилата до низкого уровня, за чем также следят службы техники безопасности.

В результате работы установки получают алкилат с высокооктановыми характеристиками. Октановое число соответствует 97 по исследовательскому методу и 94—95 по моторному методу.

По данной технологии работают более 95 промышленных установок мощностью от 600 до 21 тыс. бар/день по алкилату.

Компания UOP в середине девяностых годов XX века усовершенствовала свою технологию — с целью повышения безопасности была установлена новая секция сбора паров фтористого водорода. В настоящее время компания успешно внедряет усовершенствованную технологию на территории Белоруссии (г. Мозырь) и России (г. Кстово).

Перед технологами стоит непростая задача выбора оптимальной технологии алкилирования. Выбор индивидуального проекта зависит прежде всего от условий площадки: наличия или отсутствия производства МТБЭ, водорода, сырьевых и финансовых ресурсов, маркетинговых рекомендаций и т.д.

Ряд компаний (например, «Holder Topcse» и UOP) приступили к внедрению нового процесса алкилирования изобутана олефинами на твердом катализаторе. У компании «Holder Topcse» уже более 15 лет работает крупнопилотная установка на твердом адсорбенте, пропитанном серной кислотой.

На рис. 5.8 и 5.9 представлены принципиальные схемы процессов Alkilene и InAlk.

Достаточно перспективной представляется технология алкилирования Alkilene фирмы UOP, осуществляемая на твердом катализаторе. Экономически она уже сегодня конкурентоспособна с существующими технологиями жидкокислотного алкилирования. Проектирование первой установки осуществляется в г. Баку (Азербайджан).

Ключевой проблемой процесса Alkilene является, как и для боль-

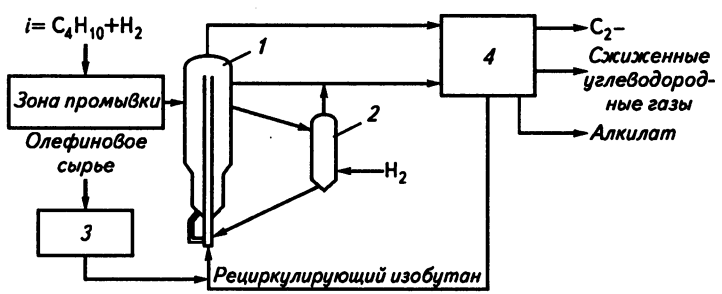


Рис. 5.8. Схема потоков процесса Alkilene:

1 — реактор Alkilene; *2* — секция реактивации; *3* — секция подготовки сырья; *4* — секция фракционирования

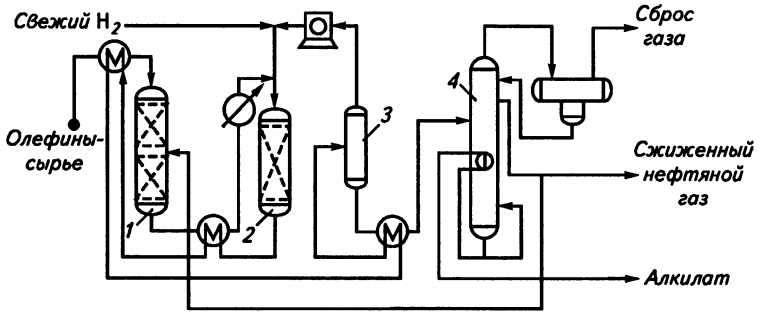


Рис. 5.9. Схема процесса InAlk:

1 — реактор полимеризации; *2* — реактор гидрирования; *3* — сепарационно-ректификационная колонна; *4* — колонна стабилизации алкилата

шинства низкотемпературных процессов, необходимость ускорения диффузии углеводородов в поры катализатора и из них.

Для того чтобы промотировать желательные реакции алкилирования, а также создать оптимальные размер частиц и распределение размеров пор, обеспечивающие хороший массоперенос, был создан катализатор Alkilene HAL-100™, обладающий значительной кислотностью. Эти характеристики обеспечили катализатору высокую активность в алкилировании изобутана, а также позволили продукту алкилирования быстро отходить от каталитических центров.

Установка Alkilene состоит из трех отдельных секций: секции подготовки сырья, реакторного блока и секции фракционирования.

Секция подготовки сырья нужна для предотвращения дезактивации катализатора такими компонентами, как диолефины, и соединениями, содержащими серу, кислород и азот. Эти вещества подавляют каталитическую активность и могут также постоянно дезактивировать катализатор. Для секции подготовки сырья использована хорошо зарекомендовавшая себя в промышленности технология, аналогичная той, которая используется при фтористо-водородном алкилировании и в других процессах на НПЗ.

Проект установки Alkilene был разработан с учетом двух основных технологических требований. Во-первых, для того, чтобы довести до максимума селективность процесса по желательным продуктам, необходимо поддерживать надлежащее соотношение изобутан : олефины (И : О). Во-вторых, необходимо оптимизировать время контакта между катализатором и реагентами, чтобы получить высокую степень конверсии при вторичных реакциях, понижающих октановое число алкилата. Соотношение И : О регулируется путем рециркуляции непрореагировавшего изобутана из секции фракционирования. Потребление энергоресурсов в секции фракционирования пропорционально соотношению И : О.

Принципиальная схема процесса (см. рис. 5.8) включает реактор с

транспортом катализатора жидкой фазой. Свежее олефинсодержащее сырье смешивается с рециркулирующим изобутаном, поступающим из секции фракционирования, а затем закачивается в вертикальный стояк. Свежий реактивированный катализатор подается в нижнюю часть стояка, где он контактирует с сырьевой смесью олефина и изобутана. Эти реагенты и катализатор движутся совместно вверх по стояку, где и происходит реакция алкилирования. На выходе из стояка катализатор и углеводороды быстро разделяются под действием силы тяжести, при этом контролируется время контакта потока углеводородов с катализатором. Поток из реактора выходит с верха корпуса реактора и направляется в секцию фракционирования, а катализатор поступает в холодную зону реактивации.

Выходящий из стояка катализатор осаждается, образуя плотный слой, который медленно движется вниз через верхнюю часть корпуса реактора, где катализатор реактивируется при низкой температуре потоком изобутана, насыщенного водородом. Водород, растворенный в потоке рециркулирующего изобутана, насыщает углеводороды, которые адсорбируются на поверхности катализатора, что позволяет легко десорбировать их с поверхности катализатора. Водород обычно подается с установки риформинга. Реактивированный катализатор под действием силы тяжести перемещается из корпуса реактора обратно в нижнюю часть стояка, где снова начинается цикл реакции. Насыщенные тяжелые углеводороды выделяются в секции фракционирования вместе с алкилатом. Одним из преимуществ процесса Alkilene является то, что образующиеся в нем тяжелые углеводороды имеют значительно более низкую молекулярную массу и количество их невелико по сравнению с растворимым кислым маслом (РКМ), которое образуется в жидкокислотных системах.

Большая часть тяжелых углеводородов удаляется в низкотемпературной зоне реактивации. Необходимо периодически обрабатывать катализатор в условиях более высоких температур, чтобы гарантировать его полную реактивацию. Поэтому для предотвращения накопления на катализаторе следов тяжелых углеводородов в реакторный блок включен отдельный аппарат. На второй стадии скользящий поток катализатора движется в аппарат для реактивации, где он более продолжительное время контактирует с рециркулирующим потоком водородного регенерирующего агента при более высокой температуре. Вторая секция (*2*) предназначена для полунепрерывной или периодической работы. По окончании стадии реактивации катализатор перетекает с низа аппарата обратно в нижнюю часть стояка.

Истирание катализатора HAL-100 невелико не только из-за высокой физической его прочности, но также из-за низкой линейной скорости движения катализатора в катализаторном блоке. Кроме того, процесс Alkilene работает в жидкой фазе, которая обеспечивает жидкий пограничный слой, обволакивающий катализатор при его движении через

стояк и аппараты. Таким образом, влияние истирания катализатора на экономику процесса очень невелико.

Поток углеводородов из реактора подвергается фракционированию на дистилляционном оборудовании секции фракционирования, аналогичном тому, которое используют для обычных процессов жидкокислотного алкилирования. Этот поток содержит алкилат и изобутан и поступает в отпарную колонну изобутана, из которой выводят *н*-бутан в качестве бокового погона, а алкилат — как кубовый продукт. Рециркулирующий изобутан, отбираемый из этой колонны выше точки отбора *н*-бутана, охлаждают и направляют в реакторный блок. Легкие фракции, поступающие в реакторный блок с водородом, выходят в виде небольшого потока с верха изобутановой колонны. В реакторе установки Alkilene не происходит значительных реакций крекинга.

Рассмотрим эксплуатационные показатели процесса Alkilene. Сырье для алкилирования обычно состоит из бутана и олефинов C_4 или смеси олефинов C_3—C_4, в основном из газа каталитического крекинга. Октановое число алкилата, полученного в процессе Alkilene, сравнимо с октановым числом алкилатов, полученных в обычных процессах сернокислотного и фтористо-водородного алкилирования.

Продукт процесса Alkilene может иметь ИОЧ 95—97 и МОЧ 93—95 в зависимости от температуры реакции. Дополнительные капитальные затраты на охлаждающее оборудование, необходимое для работы при более низких рабочих температурах, обычно оправданы в связи с получением продукта с более высоким октановым числом. Можно перерабатывать и более тяжелое олефиновое сырье, но октановое число алкилата при этом на 2 или 3 пункта ниже, чем у алкилата, полученного из смешанного бутенового сырья.

В целом качество алкилата определяется его октановым числом, но упругость паров по Рейду (УПР) и фракционный состав становятся все более значимыми в результате недавних изменений в спецификациях на бензин во многих регионах мира. Алкилат, полученный в процессе Alkilene, имеет хорошее качество. Типичный фракционный состав алкилата, полученного в процессе Alkilene, имеет более низкие значения температур кипения, чем у алкилата, полученного на установке фтористо-водородного алкилирования. Температура выкипания 50 % по стандарту ASTM D-86 равна 103 °С, а температура выкипания 90 % — 131 °С. Температура конца кипения, имеющая более высокую степень неопределенности по самой сути определения фракционного состава, в основном находится в диапазоне от 171 до 182 °С. УПР алкилата — от 14 до 34 кПа, что дает возможность примешивать в бензины компоненты с более высокой УПР, например, дешевый *н*-бутан.

Капитальные и эксплуатационные затраты на строительство установок Alkilene и сернокислотной приведены в табл. 5.7. Как можно заметить, эти затраты на установках Alkilene ниже.

Таблица 5.7. Сравнение капитальных и эксплуатационных затрат на строительство установки алкилирования Alkilene и сернокислотной установки

Показатели	Сернокислотная установка	Установка Alkilene
Товарный алкилат, баррель/сут	10272	10660
Октановое число алкилата C_5+, (ИОЧ + МОЧ)/2	94,7	94,7
Капитальные затраты, млн долл.:		
примерные на монтируемое оборудование	49,1	36,4
предельные вне площадки и ссудный процент	18,4	16,8
Всего	67,5	53,2
Эксплуатационные затраты, долл./баррель:		
переменные*[1]	18,64	17,71
постоянные*[2]	3,86	2,22
начисления*[3]	2,81	2,75
Всего	25,31	22,68

*[1] Сырье, энергоресурсы, катализатор и реактивы.
*[2] Зарплата, уход, накладные расходы, ссудный процент.
*[3] Начисления на износ и амортизационные расходы.

Процесс косвенного алкилирования InAlk позволяет получать высококачественный алкилат при комбинировании двух отработанных технологий (полимеризации и гидрирования) и стационарного слоя катализатора. В качестве катализатора можно применять твердую фосфорную кислоту (ТФК) или катализатор на основе смол. Практика показывает возможность малозатратной реконструкции установок по производству МТБЭ (чрезвычайно токсичного продукта) в процесс InAlk.

Схема процесса (см. рис. 5.9) включает реактор полимеризации *1*, где идет процесс олигомеризации олефинов на ТФК (см. раздел 5.4) и затем гидрирование полученного продукта; последующее разделение в ректификационной колонке *3* и стабилизацию алкилата в колонке *4*. С помощью этого процесса можно реконструировать не только установки МТБ, но и установки полимеризации, которые в настоящее время в связи с новыми требованиями на бензин неконкурентоспособны.

5.4. Полимеризация (олигомеризация) олефинов

Полимеризация — реакция образования высокомолекулярных веществ путем соединения нескольких молекул низкомолекулярных соединений без выделения побочных продуктов. Ограниченная реакция полимеризации с получением жидких продуктов сравнительно небольшой молекулярной массы называется олигомеризацией. А образующиеся при этом продукты — олигомерами.

В нефтепереработке существуют процессы олигомеризации пропилена и бутилена. Получаемые олигомеры (димеры, тримеры и тетрамеры) используют в качестве компонентов автомобильных бензинов (до углеводородов C_{12}) или сырья для производства присадок к маслам и синтетических моющих средств.

Олигомеризация олефинов может быть осуществлена термическим и термокаталитическим способами.

Термическая олигомеризация, проводимая при 480—550 °С и 10—13 МПа, характеризуется низкой селективностью и сильным газообразованием.

Шире распространена каталитическая олигомеризация, протекающая по карбоний-ионному механизму.

СЫРЬЕ, РЕЖИМ И ПРОДУКТЫ

Обычно присутствие в сырье компонентов более легких, чем пропилен, нежелательно, так как этилен в условиях полимеризации пропилена практически не участвует в реакции полимеризации. Присутствие более тяжелых компонентов, чем пропилен, не влияет на технологию, лишь усложняя состав продуктов.

На установках олигомеризации пропилена и бутилена применяют в качестве катализаторов: 1) так называемую твердую фосфорную кислоту (готовится пропиткой порошка кизельгура раствором ортофосфорной кислоты и содержит 59—62 % свободного P_2O_5); 2) жидкую фосфорную кислоту на кварце (представляет собой кварцевый песок, на который нанесена пленка кислоты).

Температура процесса не должна быть слишком низкой, так как уже при 130 °С вместо полимеризации будет происходить образование фосфорнокислых эфиров. Чрезмерное повышение температуры приводит к распаду полимерных карбокатионов, а также протеканию реакций сопряженной полимеризции, в которых наряду с алкенами образуются алкадиены. Полимеризация алкадиенов способствует дезактивации катализатора. Оптимальными считаются температуры от 160 до 230 °С.

Повышение давления способствует удержанию в жидкой фазе продуктов олигомеризации. В ходе процесса оно составляет 3,5—6,0 МПа.

Получаемый на установке полимербензин содержит 93—95 % олефинов, имеет высокое октановое число (96—97 МОЧ) и низкую химическую стабильность.

В последние годы разработан процесс олигомеризации в присутствии катализатора на основе высококремнеземного цеолита в водородной форме с добавлением металлического промотора. Типичные условия процесса: температура 320—450 °С, давление 1,5—2,0 МПа. Протекают следующие реакции:

— олигомеризация и диспропорционирование олефинов C_3—C_4 с образованием олефинов C_2—C_{12};

— крекинг олефинов с образованием карбокатионов, их изомеризация с образованием вторичных-четвертичных структур и последующим их гидрированием с получением разветвленных олефинов или нафтенов;

— алкилирование изобутана олефинами с образованием разветвленных парафинов;

— сопряженное гидрирование образующихся олефинов с получением парафинов C_2—C_6 и алкилбензолов C_7 и выше.

Возможно также дегидрирование олефинов с получением диеновых углеводородов, которые либо реагируют с изобутаном, образуя изоолефины C_2—C_{10}, либо непосредственно превращаются в ароматические углеводороды.

Конверсия олефинов составляет от 90 до 98 % (мас.). Выход жидкого продукта достигает 100—120 % (мас.) на исходные олефины.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ

Так как основным продуктом полимеризации являются олефины (до 70—95 %), то установки полимеризации считаются неперспективными для выпуска высокооктанового компонента бензина (введены жесткие ограничения на содержание олефинов в бензине). Новых установок не строят, а существующие следует реконструировать.

Современная технология предусматривает использование двух попеременно работающих реакторов (межрегенерационный пробег одного реактора 300—420 ч). Катализатор выдерживает не менее 20 регенераций.

Групповой углеводородный состав катализата колеблется в следующих пределах, % (мас.): 2—70 олефиновые; 0,5—38 ароматические; 1—5 нафтеновые; 5—10 *н*-парафиновые; 15—40 изопарафиновые углеводороды.

В зависимости от углеводородного состава изменяются и другие характеристики продукта: октановое число — от 89 до 98 (МОЧ), индукционный период — от 45 до 350 мин (с ионолом — не менее 900 мин). Содержание смол достигает 5 мг/100 мл. Продукт не содержит серы (катализатор обладает гидроочищающими свойствами).

Технологическая схема процесса приведена на рис. 5.10.

Сырье через теплообменник *2* и подогреватель *3* подается в реактор *4*. Продукты реакции из реактора *4* через теплообменник *2* и холодильник *5* направляются в депропанизатор *6*, верхний продукт которого — отработанная пропан-пропиленовая фракция. Эта фракция частично используется как хладагент в реакторе *4*, а балансовый избыток выводится с установки. Нижний продукт колонны *6* представляет собой полимеризат, который в случае, если установка работает в режиме получения

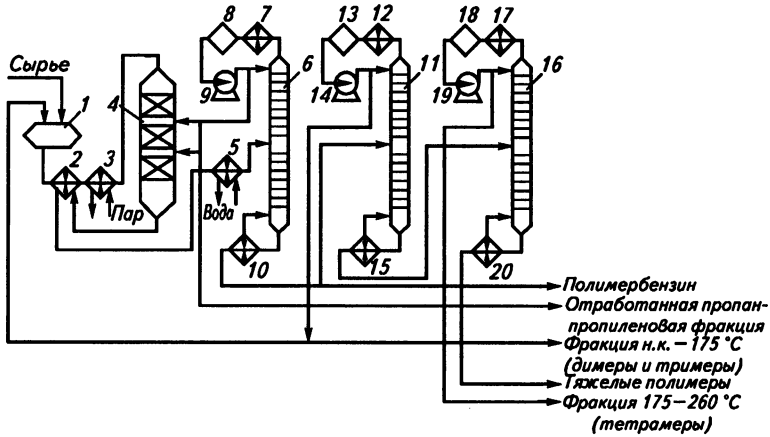


Рис. 5.10. Технологическая схема установки полимеризации (олигомеризации):

1, 8, 13, 18 — емкости; *2* — теплообменник; *3* — подогреватель; *4* — реактор; *5* — холодильник; *6, 11, 16* — колонны; *7, 12, 17* — конденсаторы-холодильники; *9, 14, 19* — насосы; *10, 15, 20* — кипятильники

автобензина, выводится с установки. При выработке нефтехимического сырья полимеризат в колоннах *11* и *12* разделяется на узкие фракции: димеры, тримеры и тетрамеры.

Процесс полимеризации протекает с выделением теплоты (примерно 250 МДж/кг полимера), в результате чего в реакторе наблюдается повышение температуры. При температурах выше 230 °С выход целевого продукта падает и образуется значительное количество высших полимеров, которые на поверхности катализатора образуют смолистые отложения (отравляют его).

Таким образом, для поддержания равномерной температуры в пределах заданных величин реактор необходимо охлаждать.

В данной схеме система охлаждения реактора решена чрезвычайно просто. В среднюю часть реактора подается некоторое дополнительное количество холодной отработанной ППФ и ББФ фракции, что не только обеспечивает регулирование температуры в заданных пределах, но и повышает выход целевого продукта.

В реактор с течением времени необходимо вводить некоторое количество воды с таким расчетом, чтобы парциальное давление паров воды в сырье соответствовало парциальному давлению паров воды над поверхностью катализатора. В случае несоответствия может иметь место либо обезвоживание катализатора, либо снижение концентрации кислоты вследствие разбавления ее водой. И то и другое нежелательно. Вода может вводиться либо путем дозировки (подкачки) ее в сырье, либо в результате предварительного насыщения сырья (например, водная промывка сырья перед реакцией), либо в виде пара.

К преимуществам данного катализатора (фосфорной кислоты) можно отнести непосредственную его подготовку на полимеризационной установке. Катализатор легко регенерируется: достаточно промыть и пропарить песок и снова залить его необходимым количеством фосфорной кислоты. Средний расход катализатора менее 0,1 % (мас.). Добавление небольшого количества — 5—8 % (мас.) серной кислоты повышает каталитическую активность фосфорной кислоты, снижает ее расход, улучшает качество образуемого полимера. В данном случае серная кислота по отношению к фосфорной кислоте является сокатализатором, повышающим эффективность катализатора.

Технологические и расходные показатели, а также материальный баланс процесса полимеризации [установки работали в режиме получения полимербензина (I) и сырья для нефтехимии (II)] приведены ниже:

Технологический режим

Температура в реакторе, °С	180—230
Давление в реакторе, МПа	7,5—8,5
Скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1—4
Расход катализатора, % (мас.)	0,09—0,20

Расходные показатели (на 1 т сырья)

Пар водяной, Гкал	0,15—0,18
Электроэнергия, кВт · ч	10—18
Вода оборотная, $м^3$	18—22
Катализатор, кг	0,6

Материальный баланс, % (мас.)

	I	II
Поступило:		
пропан-пропиленовая фракция	100,0	100,0
Получено:		
полимербензин (фр. н.к. — 205 °С)	32,4	—
димеры (фр. н.к. — 125 °С)	—	5,1
тримеры (фр. 125—175 °С)	—	9,4
тетрамеры (фр. 175—260 °С)	—	19,2
остаток выше 205 °С	3,6	—
то же выше 260 °С	—	2,3
отработанная пропан-пропиленовая фракция	64,0	64,0
Всего	100,0	100,0

Разработанные ранее другие процессы полимеризации (Полинафта, Димерсол и др.) потеряли свою актуальность для производства высокооктановых бензинов, и поэтому в данной книге не рассматривались.

5.5. Изомеризация парафиновых углеводородов

5.5.1. Термодинамика и химизм процесса

Назначение процесса изомеризации — повышение октанового числа нефтяных фракций C_5—C_6 путем превращения парафинов нормального строения в их изомеры, имеющие более высокое октановое число.

Важнейшее потребительское свойство изомеризатов в отличие от риформатов — минимальная разница между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам, обеспечивающая высокое значение ДОЧ — 91 пункт (2—3 пункта). В связи с этим высокооктановый изомеризат можно считать наиболее подходящим компонентом для смешения с риформатом по следующим важным причинам:

— для увеличения октановых характеристик легкой части бензина (фр. н.к. — 100 °С);

— для уменьшения в товарном бензине разницы между ИОЧ и МОЧ и повышения октанового индекса;

— для снижения общего содержания ароматических углеводородов, в том числе и бензола;

— для выравнивания значений октановых чисел бензина по всей массе испаряемого топлива.

За последние 10 лет процесс изомеризации стал одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых и экологически чистых компонентов бензина, который широко применяется в зарубежной нефтепереработке для повышения октановых чисел бензиновой фракции C_5—100 °С путем перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом.

Изомеризат легкой бензиновой фракции C_5—C_6 характеризуется низким содержанием ароматических и олефиновых углеводородов при октановой характеристике от 68 до 83 пунктов по исследовательскому методу в зависимости от качества перерабатываемой фракции, типа изомеризации и схемы процесса.

Различают высокотемпературную, среднетемпературную и низкотемпературную изомеризацию. Наибольшее распространение в настоящее время получили процессы низкотемпературной и среднетемпературной изомеризации.

Следует подчеркнуть приоритетность и экономическую целесообразность сочетания процессов изомеризации и риформинга для обеспечения современных и перспективных требований к автобензинам. Если процесс риформинга выводит из общего бензинового фонда тяжелые низкооктановые бензины и бензины термических процессов и превращает их в ароматизированные высокооктановые компоненты, то процесс изомеризации извлекает из состава бензинового фонда низкоокта-

новые легкие прямогонные и вторичные компоненты и дает взамен высокооктановые компоненты — изомеры, не содержащие бензол и другие ароматические углеводороды.

Сам процесс изомеризации отличается рядом положительных технологических и экологических особенностей: малозатратностью; 100%-м выходом продукта; низким потреблением водорода.

Получаемый же продукт — изомеризат — ценнейший компонент товарного автобензина, так как не содержит бензола, ароматических углеводородов, сернистых соединений, олефиновых углеводородов, имеет высокие ИОЧ и МОЧ.

Целевое назначение процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке — получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука.

Реакции изомеризации парафинов являются обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6—8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры: низкие температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению изомеризата с более высокими октановыми числами. При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле *н*-парафина.

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидро-гидрирующей и кислотной активностями, изомеризация протекает по следующей схеме (м.ц. — металлические центры, к.ц. — кислотные центры):

$$\begin{aligned} &н\text{-}C_5H_{12} \xrightarrow[-H_2]{\text{м.ц.}} н\text{-}C_5H_{10} \xrightarrow[+H]{\text{к.ц.}} н\text{-}C_5H_{11}^{+} \xrightarrow{\text{к.ц.}} \\ &изо\text{-}C_5H_{11}^{+} \xrightarrow[-H^{+}]{\text{к.ц.}} изо\text{-}C_5H_{10} \xrightarrow[+H_2]{\text{м.ц.}} изо\text{-}C_5H_{12}. \end{aligned} \qquad (5.18)$$

Вначале происходит дегидрирование *н*-парафина на металлических центрах катализатора. Образовавшийся олефин на кислотном центре (к.ц.) превращается в карбений-ион, который легко изомеризуется. Изомерные карбений-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах (м.ц.) катализаторов изомеризации.

Активные центры, как металлические, так и кислотные, в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора. Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводится под повышенным давлением при циркуляции водородсодержащего газа.

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации *н*-алканов в качестве металлического компонента используются плати-

на и палладий, а в качестве носителя — фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия.

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

В табл. 5.8 приведены некоторые технологические параметры и результаты процесса изомеризации легкой бензиновой фракции н.к. — 62 °С на различных платиносодержащих катализаторах.

Таблица 5.8. Параметры и основные характеристики процесса изомеризации на различных типах катализаторов

Показатели	Алюмоплатиновый катализатор		Платина на цеолите
	фторированный	хлорированный	
Параметры процесса:			
температура, °С	360—440	120—220	230—280
давление, МПа	3,5—3,9	2,1—4,0	1,6—3,0
объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	0,6—2,0	0,8—3,0	1,0—3,0
молярное соотношение H_2 : сырье	(3—1) : (2—1)	1 : 4	1 : 4
Выход изомеризата, % (мас.)	95—97	98	93—97
Октановое число изомеризата, МОЧ	78—80	82—83	78—80
Содержание примесей в сырье, $млн^{-1}$ (не более):			
сера	0,01	0,5	0,5
влага	—	0,1—0,5	10

5.5.2. Сырье и управление процессом

Если до 90-х гг. прошлого века процесс изомеризации осуществляли по аналогии с процессом риформинга с циркуляцией водородсодержащего газа, то в настоящее время освоена схема с однократной подачей водорода. Схема обеспечивает снижение на 20 % капитальных и эксплуатационных затрат в сравнении с ранее используемой технологией. Кроме того, в процессе изомеризации в зависимости от требований к октановой характеристике получаемой продукции все шире стали применять рецикл выделяемых различными способами *н*-пентанов и низкооктановых гексанов.

В основном лицензии на процесс изомеризации на мировом рынке технологий принадлежат фирме UOP. Имеются также предложения других фирм, таких как IFP, BP, «Shell», «Kellog», «ABB Lummus Global», «Süd Chemie», в России разработкой отечественных катализаторов занимаются НПП «Нефтехим» (Краснодар), ООО «НПФ ОЛКАТ» (Санкт-Петербург).

Сырьем установок изомеризации могут быть легкие прямогонные бензины, бензины-рафинаты (после экстракции аренов), легкие бензины гидрокрекинга, непосредственно фракции C_5—C_6, полученные из газового конденсата или другого сырья.

С увеличением температуры скорость реакции изомеризации сначала возрастает до ограничиваемого равновесием предела, а затем начинают преобладать реакции гидрокрекинга, что приводит к повышению расхода водорода и снижению выхода изомеризата.

Хотя давление не оказывает влияния на равновесие реакции изомеризации *н*-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Данные о влиянии давления на изомеризацию *н*-гексана при мольном соотношении $H_2 : C_6H_{14} = 4 : 1$ и постоянном времени контакта приведены ниже:

Давление, МПа	0,63	2,2	2,2	4,9
Температура, °С	316	316	344	345
Степень превращения, % (мол.)	60,7	32,0	65,6	33,5
Выход изогексанов, % (мол.)	49,8	31,3	59,2	31,0
Селективность*	0,82	0,98	0,90	0,93

* Выход целевого продукта.

Повышение давления при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется.

При постоянной степени превращения объемная скорость подачи сырья и температура оказывают антибатное влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8—11 °С.

Ниже представлена характеристика сырья (данные в скобках) и продуктов изомеризации при переработке фракций н.к. — 62 °С (I) и н.к. — 70 °С (II) (при использовании фракции I изомеризации подвергается пентан, а фракции II — пентан и гексан):

	I	II
Октановое число (МОЧ)	90(73)	84(69)
Давление насыщенных паров, кПа	136(125)	97(80)

5.5.3. Промышленные установки

Современная установка изомеризации легких бензиновых фракций C_5—C_6 состоит из нескольких основных блоков: гидроочистки сырья; отпарки гидроочищенной сырьевой фракции; изомеризации (блок включает один или несколько реакторов с катализатором); стабилизации изомеризата. Дополнительно в схему могут быть включены блоки выделения и рециркуляции низкооктановых углеводородов, как непрореагировавших, так и содержащихся в исходном сырье.

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

Схемы процесса изомеризации представлены на рис. 5.11.

Затраты энергии на рециркуляцию непревращенного сырья возрастают с повышением октанового числа получаемого продукта, что связано с увеличением количества рециркулята. Соответственно возрастает и стоимость изомеризата.

Реализация процесса изомеризации может быть осуществлена либо при строительстве новой установки, либо при реконструкции существующих установок каталитического риформинга, выводимых из эксплуатации.

Необходимо отметить, что единого решения для заводов и нефтяных компаний по выбору конкретного процесса и технологической схемы не существует. Выбор должен быть произведен на каждом заводе индивидуально, так как нет каких-то общих рекомендаций, все зависит от структуры компонентного состава бензинов, рынка сбыта, стратегических программ развития заводов.

В мировой нефтепереработке суммарная мощность процессов изомеризации постоянно растет и в настоящее время превышает 50 млн т по изомеризату в год, из них более 50 % установок находится в США и до 30 % — в Западной Европе.

В стадии строительства и разработки с вводом в ближайшие годы находится еще около 30 установок изомеризации различной мощности. В этот процесс постепенно включаются и российские НПЗ.

Рассмотрим сначала технологическую схему установки высокотемпературной изомеризации фракции н.к. — 62 °С (рис. 5.12).

На установке имеются два блока — ректификации и изомеризации. Блок ректификации состоит из четырех колонн: в изопентановой колонне *3* смесь свежего сырья и стабильного изомеризата разделяется на смесь бутана с изопентаном (ректификат) и смесь *н*-пентана с гексанами (остаток); в бутановой колонне *4* ректификат колонны *3* делится на бутаны и изопентан; в пентановой колонне *5* из остатка колонны *3* выделяют *н*-пентановую фракцию, направляемую в блок изомеризации, и смесь гексанов, которая поступает в изогексановую колонну *6*. В колонне *6* происходит разделение смеси гексанов на изогексан и *н*-гексан.

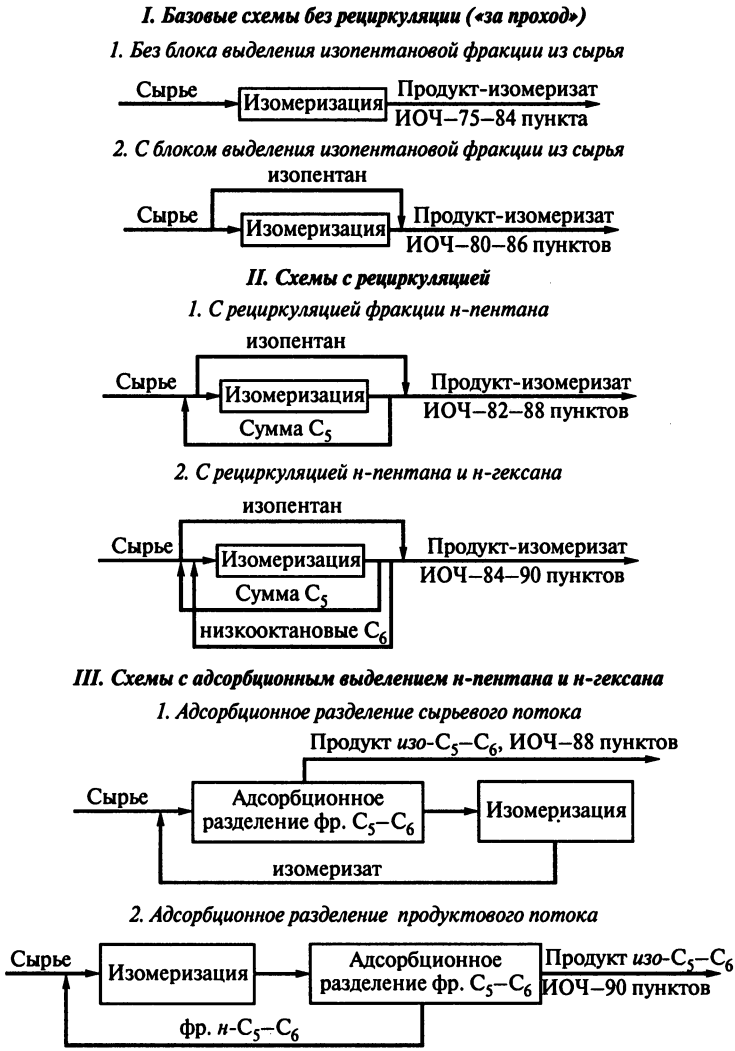


Рис. 5.11. Схемы процесса изомеризации

Пентановая фракция, поступив на блок изомеризации, смешивается с водородсодержащим газом, нагревается в теплообменнике *1* и печи *7*, а затем подается в реактор *8*. Газопродуктовая смесь, вышедшая из реактора, охлаждается в теплообменниках и холодильниках, после чего направляется в сепаратор *9*. Из *9* выходит циркулирующий ВСГ, который смешивается со свежим газом, подвергается осушке цеолитами в адсорбере *10*, а затем возвращается во всасывающую линию компрессора *12*. Сжатый водородсодержащий газ смешивается с сырьем. Нестабильный

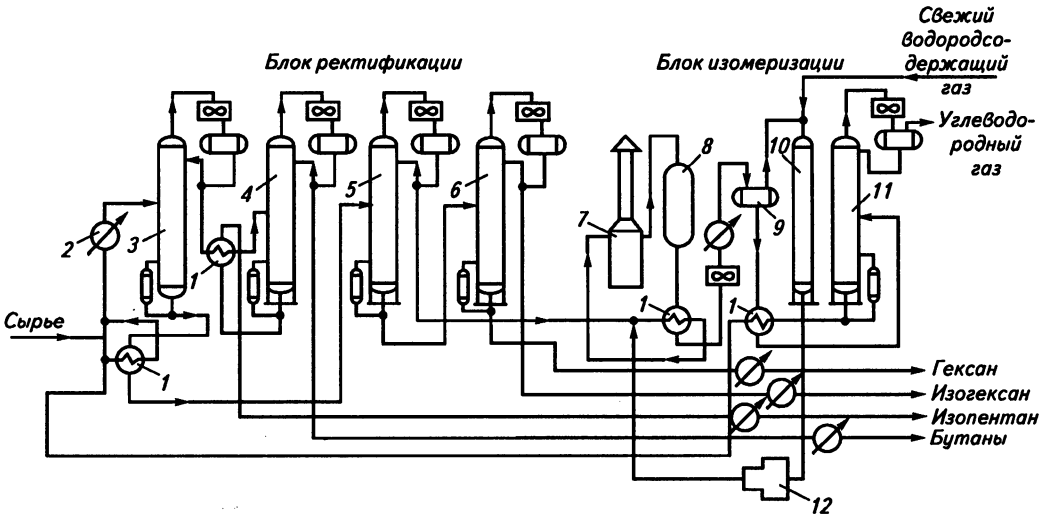


Рис. 5.12. Схема установки высокотемпературной изомеризации:

1 — теплообменник; *2* — холодильник; *3* — изопентановая колонна; *4* — бутановая колонна; *5* — пентановая колонна; *6* — изогексановая колонна; *7* — печь; *8* — реактор; *9* — сепаратор; *10* — адсорбер; *11* — стабилизационная колонна; *12* — компрессор

изомеризат из сепаратора *9* поступает через теплообменники в стабилизационную колонну *11*, с верха которой уходят углеводороды C_3—C_4, а с низа — стабильный изомеризат, который направляется на блок ректификации. Периодически, 1 раз в 5—6 месяцев, катализатор подвергается окислительной регенерации.

Ниже приведены технологический режим блока изомеризации, расходные показатели и материальный баланс установки изомеризации фракции н.к.—62 °С:

Технологический режим блока изомеризации

Температура, °С:
- реакции в начале цикла 380
- в конце цикла 450
- верха колонны *11* 82
- низа колонны *11* 112

Давление, МПа:
- в реакторе *8* 3,5
- в колонне *11* 0,85
- в нагнетательной линии компрессора *12* 50

Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$ 1,5

Степень превращения пентана за проход, % (мас.) 50

Расходные показатели (на 1 т сырья)

Пар водяной, Гкал ..... 1,5—2,2

Электроэнергия, кВт · ч ..... 60—70

Вода оборотная, $м^3$ ..... 10—40
Топливо, кг ..... 20—25
Катализатор, кг ..... 0,15—0,20

Материальный баланс, % (мас.)

Поступило:
фракция н.к.—62 °С 100,0
водородсодержащий газ 0,9
в том числе водород 0,22
Всего 100,8

Получено:
углеводородный газ 1,6
сжиженный газ 16,8
компонент автомобильного бензина 82,4
в том числе:
изопентановая фракция 53,4
изогексановая фракция 22,1
гексановая фракция 6,9
Всего 100,8

Среднетемпературную изомеризацию можно рассмотреть на примере процесса изомеризации компании «Shell».

Это процесс изомеризации прямогонных бензиновых фракций C_5—C_6 с целью получения продукта с высоким октановым числом. При переработке сырья с октановым числом 73,2 получают продукт с октановым числом 82,1 ИОЧ. Катализатор состоит из цеолитсодержащего носителя и платины. Процесс проводится при температуре 230—290 °С, давлении 1,4—3,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 1—3 $ч^{-1}$. Выход C_5+ составляет 97,5 %. Сырье подвергается гидроочистке до содержания серы 0,001 %. Схема процесса следующая: нагрев, реакции изомеризации в присутствии водородсодержащего газа в реакторе на неподвижном слое катализатора. После охлаждения и отделения водорода от жидких продуктов в сепараторе изомеризат поступает на стабилизацию.

Низкотемпературную изомеризацию рассмотрим на примере процесса изомеризации Penex (рис. 5.13).

Организация циркуляции непревращенных *н*-гептана, *н*-гексана и метилпентанов (МП) позволяет повысить ИОЧ продукта с 82—84 до 87—93. При этом может быть несколько систем разделения компонентов для циркуляции: адсорбция в паровой фазе (процесс IsoSiv), адсорбция в жидкой фазе (процесс Molex), разгонка в деизогексанизаторе (ДИГ) или комбинация разгонки и селективной адсорбции (рис. 5.14).

В процессе Penex не требуется огневого подогревателя сырья (печи). Обычно устанавливают два реактора, в которые загружают равные количества катализатора. Сырье и свежий водород сушат цеолитами, смешивают, подогревают теплообменом с продуктами реакции и паром и

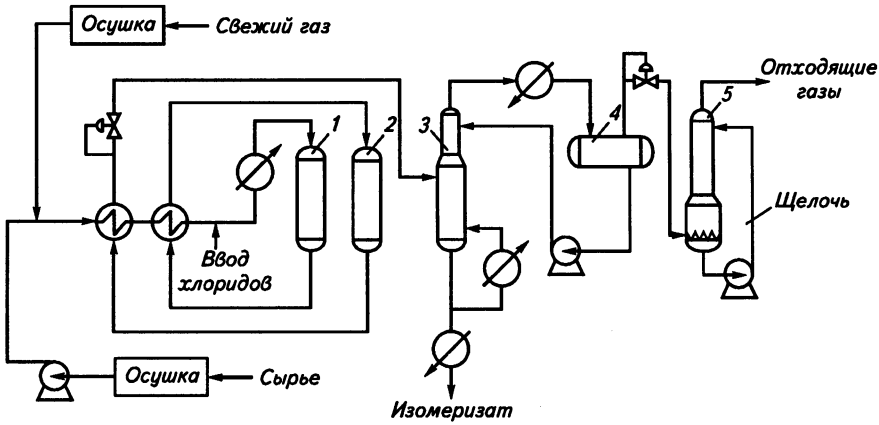


Рис. 5.13. Процесс Penex:

1, 2 — реакторы; *3* — колонна стабилизации; *4* — сепаратор; *5* — скруббер отходящих газов

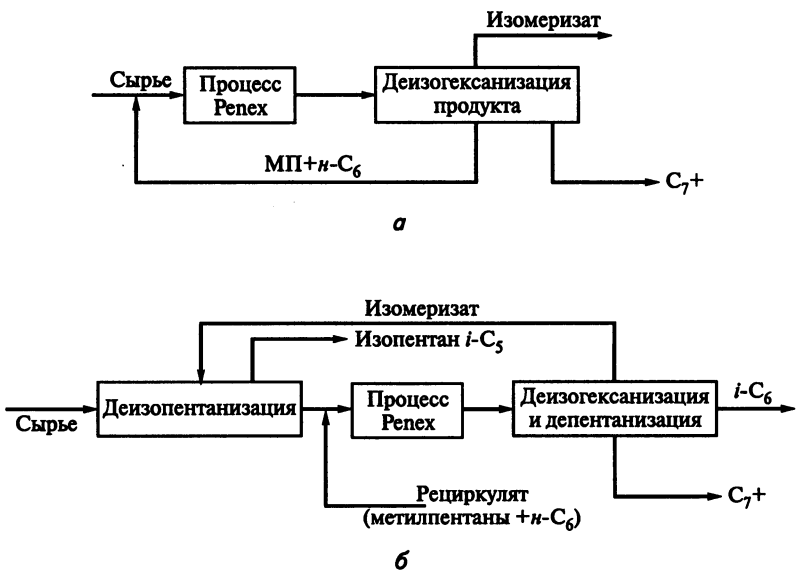


Рис. 5.14. Принципиальная схема потоков процесса Penex с деизогексанизацией *(а)* и депентанизацией и деизогексанизацией (*б*) продукта

подают в реакторы. Реакционную смесь после теплообмена направляют в стабилизационную колонну. Изомеризат этой колонны подают на приготовление бензина (процесс без циркуляции) или на разделение адсорбцией или фракционированием (процесс с циркуляцией). Отогнанные легкие продукты очищают в щелочном скруббере, после чего подают в топливную сеть.

Себестоимость изомеризатов примерно в 3 раза ниже, чем алкилатов. Причем процесс изомеризации имеет более обширную и надежную сырьевую базу, чем алкилирование.

В перспективе процесс изомеризации может быть интенсифицирован с помощью низкотемпературных катализаторов, перевода ректификации на цеолитное или мембранное разделение.

До недавнего времени выбор ограничивался, как было сказано выше, двумя типами технологий — «низкотемпературным» процессом с использованием хлорированных катализаторов и «среднетемпературным» на базе цеолитных катализаторов. Серьезные недостатки первой технологии (необходимость глубокой осушки сырья и очистки от серы и азота, непрерывной подачи хлористых соединений для восполнения потери хлора в катализаторе) и недостаточно глубокая изомеризация на цеолитных катализаторах стимулировали создание новой технологии, исключающей все эти недостатки.

Созданная технология, получившая название Isomalk-2, имеет только один промышленный аналог — процесс Par-Isom фирмы UOP. Общее для этих технологий — новый тип катализатора на основе сульфатированного оксида циркония.

Рассмотрим особенности новой технологии. Прежде всего она меняет существовавшие представления о принадлежности к «низкотемпературному» или «среднетемпературному» процессам изомеризации. Изомеризация на новом типе катализатора протекает при температуре 150—200 °С практически в том же диапазоне, что и на хлорированных катализаторах; по технологическому оформлению процесса и надежности эксплуатации эта технология ближе к «среднетемпературному» процессу.

В настоящее время получил распространение процесс низкотемпературной изомеризации на цирконийплатиновых катализаторах. Это российская технология НПП «Нефтехим» (Изомалк-2) и компании ИОР.

Основные характеристики любого типа технологии изомеризации — достигаемая глубина превращения прямоцепочных и малоразветвленных парафиновых углеводородов, вытекающие из нее значения октанового числа изомеризата и прирост октанового числа по отношению к сырью. Но октановые характеристики сырья и изомеризата очень сильно зависят от соотношения C_5 и C_6 углеводородов, содержания легких углеводородов C_3—C_4 и, наконец, от погрешности экспериментального определения октановых чисел.

В табл. 5.9 представлена глубина изомеризации C_5- и C_6- парафиновых углеводородов, достигаемая за проход на разных типах катализаторов.

Таблица 5.9. Результаты процесса изомеризации C_5 и C_6 парафиновых углеводородов на разных типах катализаторов

Показатели	Катализатор Pt на Al_2O_3	Pt на цеолите	Pt + ZrO_2 + SO_4
Температурная область, °С	140—160	250—280	170—200
Состав пентанов изомеризата, % (мас.):			
изопентан	70—78	53—62	70—75
н-пентан	22—30	38—47	25—30
Октановое число (МОЧ) ΣC_5, пункты	83—84	79—80	83—84
Состав гексанов изомеризата, % (мас.):			
2,2-диметилбутан	30—36	10—16	20—27
2,3-диметилбутан	10—12	10—10,5	10—11
2-метилпентан	30—32	30—34	30—33
3-метилпентан	12—15	20—24	18—22
н-гексан	6—10	18—22	11—15
Октановое число ΣC_6 (ИОЧ)	78—79	70—71	74—75

Обобщив результаты работы ряда промышленных установок, можно сделать следующие выводы.

1. Глубина изомеризации пентанов на катализаторе (Pt + ZrO_2 + SO_4) значительно выше, чем на всех известных цеолитных катализаторах, октановое число C_5-углеводородов в изомеризате увеличивается на 3—4 пункта.

2. Изомеризующие активности катализатора(Pt + ZrO_2 + SO_4) и цеолитных катализаторов различаются еще больше при изомеризации гексанов. Расчетные октановые числа полученных изогексанов отличаются на 4 пункта.

Следует сразу отметить, что представления о сложности эксплуатации сульфатированных оксидоциркониевых катализаторов не соответствуют действительности. Катализатор производится по технологии, которая обеспечивает даже более высокую устойчивость, чем у цеолитных катализаторов, к действию основных ядов — серы и азота.

Присутствие сернистых соединений и азота (2 ppm) в сырье снижает октановое число изомеризата на 2 пункта, но катализатор на негидроочищенном сырье работает устойчиво, а его уровень активности даже в этом случае выше активности цеолитных катализаторов при работе с предварительной гидроочисткой.

Таким образом, при необходимости циркониевый катализатор можно использовать без предварительной гидроочистки. Не очень высокие требования по содержанию влаги в сырье (не более 20 ppm) обеспечиваются на стадии стабилизации пентан-гексановых фракций.

Установлено, что многократные регенерации практически не изменяют физико-химические и каталитические свойства катализатора. Общий срок службы катализатора составляет 10 лет.

Важнейшей стороной технологии изомеризации пентан-гексановых фракций является возможность оформления процесса с выделением из изомеризата неразветвленных низкооктановых изомеров и возвращением их в реакторный блок (рецикл *н*-пентана, *н*-гексана и метилпентанов). Принципиально такую схему можно реализовать при использовании любого типа катализатора, в том числе и цеолитных катализаторов. Но расчеты показывают, что низкая конверсия углеводородов на этих катализаторах за один проход приводит к необходимости такого большого рецикла с соответствующими затратами на разделение, что увеличение октанового числа становится нерентабельным.

Технология изомеризации на циркониевых катализаторах в отличие от технологии с применением цеолитных катализаторов обеспечивает высокую конверсию за проход как пентанов, так и гексанов. Поэтому в зависимости от стоящих задач и допустимых средств на капитальные и эксплуатационные затраты могут быть реализованы различные варианты технологических схем.

5.6. Производство серы

Сероводород, выделяемый из технологических газов термогидрокаталитических процессов нефтепереработки, обычно перерабатывают на заводах в элементную серу.

ХИМИЗМ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ

Самым распространенным промышленным способом получения серы из технологических и природных газов считается процесс Клауса, осуществляемый в две стадии.

1. Термическая стадия — высокотемпературное сжигание сероводорода в топочной части реактора при подаче стехиометрического количества воздуха. В ходе реакций

$$H_2S + {}^3/_2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O + Q;$$

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow {}^3/_2S_2 + 2H_2O + Q$$

выделяется значительное количество теплоты, которое необходимо утилизировать перед второй стадией процесса, и расходуется до 70 % сероводорода.

2. Каталитическая стадия, проводимая на активном оксиде алюминия при 200—300 °С в две ступени, позволяет довести конверсию сероводорода до 95 %:

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow {}^3/_6S_6 + 2H_2O;$$
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow {}^3/_8S_8 + 2H_2O.$$

Кроме оксида алюминия, бокситов в качестве катализатора используют диоксид титана.

В ходе процесса Клауса образуются три модификации серы — S_2, S_6 и S_8. Жидкая сера представлена в основном модификацией S_8.

На эффективность процесса Клауса влияют состав кислого газа, температура процесса, давление, время контакта, эффективность катализаторов и работы конденсаторов серы.

Так, для устойчивого горения кислого газа с содержанием сероводорода менее 50 % (об.) необходимы специальные меры (его подогрев, обогащение воздуха кислородом и т.п.). Избыток CO_2, более 30 % (об.), также дестабилизирует горение газа, увеличивает расход теплоты на его нагрев и способствует образованию сероуглерода (CS_2) и сульфоксида углерода (COS). При содержании в газе углеводородов более 5 % (об.) интенсивно образуются смола и сажа, портящие цвет и качество серы. Допустимое содержание паров воды в газе — до 5 % (об.).

Оптимальная температура, способствующая максимальной степени конверсии на термической ступени, — 1100—1300 °С. На каталитической ступени имеет место обратная зависимость степени конверсии от температуры: конверсия повышается с понижением температуры; нижний температурный предел ограничен точкой росы серы (188 °С). На практике с целью исключения конденсации серы в порах катализатора температуру каталитической ступени процесса поддерживают на уровне 210—220 °С.

На каждой из вышеперечисленных ступеней процесса влияние давления другое: на термической снижение давления повышает степень конверсии сероводорода в серу, а на каталитической — наоборот. На современных установках давление поддерживают на уровне 0,12—0,17 МПа.

Повышение времени контакта увеличивает выход серы на обеих ступенях процесса.

Эффективно работающие конденсаторы-коагуляторы снижают потери серы с хвостовыми газами, что способствует росту конверсии.

Активность катализатора, его устойчивость к сульфатации и способность ускорять реакции гидролиза COS и CS_2 также определяют эффективность процесса. На установках используют α- и γ-Al_2O_3 со средним сроком службы 4 года.

Технологическая схема. При концентрации сероводорода в кислом газе выше 50 % (об.) используют прямоточный процесс Клауса — пламенный способ. По этому способу весь кислый газ подается на сжигание в печь-реактор термической ступени установки Клауса, выполненную в одном корпусе с котлом-утилизатором. В топке печи-реактора температура достигает 1100—1300 °С, и выход серы — 70—75 %. Дальнейшее превращение сероводорода в серу осуществляется в две-три ступени на катализаторах при температуре 220—260 °С. После каждой ступени пары образовавшейся серы конденсируются в поверхностных конденсаторах. Теплота, выделяющаяся при горении сероводорода и конденсации паров серы, используется для получения пара среднего и низкого давления. Выход серы в этом процессе достигает 96—97 %.

Установка прямоточного процесса Клауса состоит из двух ступеней получения серы — термической и каталитической (рис. 5.15).

Кислый газ сжигается в печи-реакторе *5*, причем кислород воздуха подается в топку в количестве, необходимом для протекания окисления сероводорода до серы.

На термической ступени установок Клауса применяют цилиндрические реакторы, состоящие из топочной камеры и трубчатого теплообменника. В торцевой части топочной камеры расположены горелочные устройства. Основная часть сероводородного газа и воздуха обычно по-

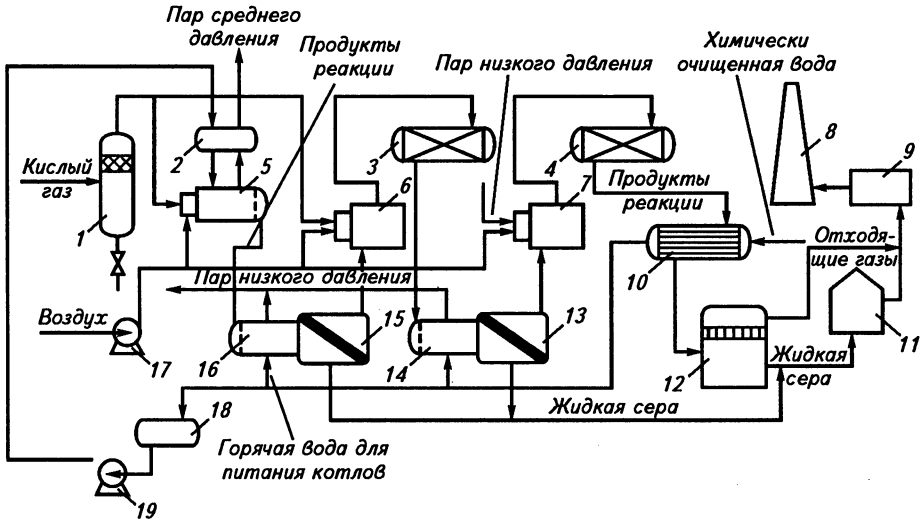


Рис. 5.15. Технологическая схема процесса Клауса:

1 — сепаратор; *2* — барабан первого котла; *3, 4* — каталитические реакторы первой и второй ступеней; *5* — печь-реактор; *6, 7* — печи подогрева технологического газа; *8* — печь дожига и дымовая труба; *9* — установка доочистки хвостовых газов; *10* — экономайзер; *11* — серная яма; *12, 13, 15* — коагуляторы серы; *14, 16* — конденсаторы серы; *17* — воздуходувка; *18* — емкость горячей воды; *19* — насос

дается по тангенциальным каналам. В зоне смешения горение происходит в закрученном потоке. Проходя решетку из расположенного в шахматном порядке огнеупорного кирпича, продукты сгорания поступают в основной топочный объем также цилиндрической формы, но большего диаметра.

Затем продукты сгорания охлаждаются водой, проходя по трубному пространству трубчатого теплообменника, и поступают в конденсатор, откуда полученная в термической ступени сера выводится в хранилище. Технологический газ после термической ступени, содержащий непрореагировавший сероводород, сернистый ангидрид, образовавшийся одновременно с серой при пламенном сжигании сероводорода, а также сульфидоксид углерода и сероуглерод (продукты побочных реакций, протекающих в реакторе), вновь подогревается в подогревателе до 220—300 °С и поступает на каталитическую ступень. В слое катализатора происходит основная реакция:

$$2H_2S + SO_2 = \frac{3}{n}S_n + 2H_2O.$$

Каталитических ступеней бывает обычно две или три. На выход серы большое влияние оказывает число ступеней конверсии, способ подогрева газов перед ступенями и соотношение компонентов H_2S и SO_2 (в соответствии со стехиометрией).

Процесс Клауса — многостадийный, энергоемкий и экологически несовершенный. Его приходится дополнять процессом доочистки отходящего газа. Наибольшее распространение получили способы, основанные на совершенствовании процесса Клауса (сероводород и диоксид серы вступают в реакцию при температуре ниже точки росы серы). Степень извлечения серы при этом достигает 99,5 %. К таким способам относятся процессы Sulfrene, созданный в Германии и Франции, и Clipsulf, разработанный фирмой «Linde». Особенность последнего процесса — встроенный в каталитические реакторы второй и третьей ступени парогенератор, позволяющий в слое катализатора поддерживать температуру, близкую к 120 °С, что доводит конверсию сероводорода до 99,9 %.

Получившаяся сера находит широкое применение в народном хозяйстве: для производства серной кислоты и ее производных, в качестве вулканизатора резинотехнических изделий, компонента лекарственных препаратов, добавок при производстве строительных материалов.

Следует отметить, что процесс получения серы — больше экологический процесс (цена на серу значительно меньше цены любого нефтепродукта), с учетом цен на транспорт сбыт для производителя не приносит доходов, как правило, имеют место только убытки и трудности.

5.7. Производство водорода

5.7.1. Основные методы производства водорода

Углубление переработки нефтей, повышение содержания в них гетероэлементов (O, S, N, *Me* и др.) и повышение экологических требований к нефтепродуктам — вот те основные объективные причины, по которым требуется все большее количество водорода для процессов нефтепереработки. Кроме того, при комбинировании в одном производстве нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессов также необходимо значительное количество водорода.

В настоящее время во всем мире не более 5 % перерабатываемой нефти используется в процессах нефтехимии. Доля нефтепродуктов, направляемых на нефтехимические процессы, в будущем возрастет, но даже в ближайшие 30 лет вряд ли достигнет 15 %. Нефтехимическая отрасль промышленности не является крупным потребителем водорода, но в то же время для ряда процессов в ней предъявляются более высокие требования к качеству водорода, чем в нефтеперерабатывающей отрасли.

Способы производства водорода в нефтеперерабатывающей отрасли представлены в табл. 5.10.

В настоящее время основным методом производства водорода на нефтеперерабатывающих заводах считается *паровая каталитическая конверсия* углеводородов. Метод технологически и аппаратурно хорошо разработан и пока экономически наиболее эффективен.

Таблица 5.10. Способы получения водорода на нефтеперерабатывающих заводах

Способы получения	Исходное сырье + реагенты	Сопутствующие продукты
Выделение водорода из смеси газов	Сухие газы НПЗ, содержащие 30—80 % (об.) H_2	Углеводородные газы
Дегидрирование углеводородов	Прямогонный бензин, газообразные углеводороды C_2—C_4	Углеводороды с более низким содержанием H_2
Расщепление углеводородов	Природный газ, сухие газы НПЗ, жидкие углеводороды	Углерод или его оксиды
Паровая каталитическая конверсия углеводородов	Природный газ, сухие газы НПЗ, бензин + водяной пар	Диоксид углерода
Парокислородная газификация углеводородов	Сухие газы НПЗ, мазут, нефтяные остатки + водяной пар, кислород	Сажа, диоксид углерода, сероводород
Металлопаровой метод	Природный газ, сухие газы НПЗ + водяной пар	—
Электролиз воды	Вода	Кислород
Термохимические методы	»	»

Другой метод, также хорошо разработанный, но требующий более высоких эксплуатационных затрат и капитальных вложений, — парокислородная газификация нефтяных остатков. Водород в процессах частичного дегидрирования (каталитический риформинг бензина, каталитическое дегидрирование бутана с получением бутилена и дегидрирование бутилена с получением бутадиена, пиролиз этана) является хотя и ценным, но побочным продуктом. Особенно значительны ресурсы водорода, полученного на НПЗ в процессе каталитического риформинга бензина.

На нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах имеются значительные ресурсы водородсодержащих газов (ВСГ), которые не могут быть эффективно использованы для гидрогенизационных процессов из-за низкой концентрации в них водорода или присутствия вредных примесей. Возникает необходимость концентрирования водорода, выделения его из таких газов.

Технический водород, получаемый как побочный продукт каталитического риформинга бензина, содержит от 70 до 92 % H_2. Водород же специального производства может содержать от 90 до 99,99 % H_2 в зависимости от способа его получения. Технический водород, получаемый методом паровой каталитической конверсии углеводородов, содержит 95—96 % H_2, а методом парокислородной газификации — 97—98 % H_2. Чем выше концентрация H_2 в техническом водороде, тем значительнее затраты на его производство. Оптимальная концентрация H_2 определяется на установках, производящих и использующих водород, исходя из расходных коэффициентов.

Гидрогенизационный процесс ведется при заданном парциальном давлении водорода в циркулирующих ВСГ. Чем выше концентрация H_2 в циркулирующих ВСГ, тем ниже может быть общее давление в системе. Требуемое парциальное давление водорода по мере его расходования в процессе поддерживается добавкой технического водорода. Чем выше парциальное давление, необходимое для гидрогенизационного процесса, тем более высокие требования предъявляются к качеству технического водорода. Если для гидроочистки бензина может быть использован 60—70%-й технический водород, для гидроочистки дизельного топлива — 75—90%-й, то для гидрокрекинга вакуумного газойля при давлении 10—15 МПа требуется технический водород с концентрацией не ниже 95 %.

Метан — основная примесь в техническом водороде. В водороде, полученном в процессе каталитического риформинга, присутствуют также этан и пропан, а в водороде, полученном методом паровой каталитической конверсии и парокислородной газификации углеводородов, — оксиды углерода и азот. К метану, поступившему с техническим водородом, прибавляется и метан, образовавшийся при гидрогенизации.

Метан частично поглощается гидрогенизатом, остальное же его ко-

личество следует выводить из системы для поддержания заданного парциального давления H_2. Если в процессе гидрогенизации метана образовалось больше, чем растворилось в гидрогенизате, требуется осуществить отдув даже в том случае, когда на подпитку подается чистый водород. Вместе с метаном выводится и часть водорода. Отношение водорода к сбрасываемому метану определяется из отношений парциальных давлений H_2 и CH_4 в циркулирующих ВСГ. В гидрогенизате растворяется не только метан, но и водород.

Коэффициент растворимости водорода в 6—8 раз ниже, чем метана, но в то же время парциальное давление H_2 в 2,5—3,5 раза больше парциального давления CH_4. Таким образом, в гидрогенизате растворяется в 2—3 раза меньше водорода (по объему), чем в метане.

Абсолютная величина потерь водорода с отдувом зависит не только от концентрации H_2 в техническом водороде, но и от концентрации его в циркулирующих ВСГ, от расхода H_2 на реакцию, а также от количества метана, образующегося в процессе гидрогенизации. При небольшом расходе водорода для гидроочистки дизельного топлива, незначительном газообразовании и относительно невысоком парциальном давлении H_2, необходимом для процесса, отдув невелик, или даже удается работать без отдува, используя 85—92%-е ВСГ каталитического риформинга бензина.

При гидрокрекинге вакуумного газойля с получением бензина расход водорода на реакцию в 9—10 раз больше, чем при гидроочистке, в 3—4 раза выше парциальное давление H_2 и в несколько раз больше метанообразование. Поэтому приходится снижать отношение парциальных давлений CH_4 и H_2, с тем чтобы чрезмерно не повышать общее давление. В таких условиях качество ВСГ приобретает большое значение.

Растворимость азота лишь в 1,5—1,7 раза выше растворимости водорода, и удаление азота из циркулирующих ВСГ сопряжено с большими потерями H_2. Поэтому содержание азота в ВСГ ограничивают 1,5 %.

Диоксида углерода растворяется в гидрогенизате в 15—25 раз больше, чем водорода. Над катализаторами, содержащими сульфиды металлов, к которым принадлежит большинство катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга, CO_2 не взаимодействует с водородом. Поэтому для процессов гидроочистки нефтепродуктов можно использовать ВСГ, содержащие до 1 % CO_2.

В гидрогенизационных процессах нефтехимических производств используются высокоактивные никелевые катализаторы, металл которых не переходит в сульфидную форму. Оксиды углерода над такими катализаторами гидрируются с образованием метана и воды. Наличие CO_2 в ВСГ в этом случае не только понижает парциальное давление H_2, но приводит к его расходованию и загрязнению образующимся CH_4. Гидрирование оксидов углерода сопровождается выделением

теплоты. В процессах же гидрирования, идущих с положительным тепловым эффектом, отвод теплоты требует принятия специальных мер; выделение дополнительной, подчас значительной теплоты при гидрировании оксидов углерода усложняет ведение процесса и его аппаратурное оформление. Гидрирование над катализаторами, не содержащими сульфиды металлов, имеет место и на второй ступени гидрокрекинга нефтепродуктов. В связи с этим при использовании ВСГ для гидрокрекинга содержание диоксида углерода не должно превышать 0,1—0,2 %, а в некоторых процессах нефтехимии и до тысячных долей процента.

Оксид углерода растворяется в гидрогенизате несколько лучше азота, но все же растворимость его лишь в 1,5—2,5 раза выше растворимости водорода; CO может накапливаться в циркулирующих ВСГ, что потребует удаления CO с отдувом. Содержание CO в ВСГ, используемых для гидроочистки над катализаторами, содержащими сульфиды металлов, ограничивают до 0,5—1,0 %. В процессе гидроочистки тяжелых нефтепродуктов суммарное содержание оксидов углерода в ВСГ не должно превышать 0,4—0,5 %. В ВСГ для двухступенчатого процесса гидрокрекинга суммарное содержание оксидов углерода не должно превышать 0,2—0,3 %. Таковы же требования по их содержанию для многих гидрогенизационных процессов; в некоторых процессах требуются ВСГ, содержащие менее тысячных долей процента оксида углерода.

В ВСГ присутствуют водяные пары в количестве, отвечающем условиям насыщения после компрессии. Водород при 35 °C и 6 МПа содержит 0,7 г/м^3 водяных паров, а при той же температуре и давлении 15 МПа — 0,3 г/м^3. Такое содержание водяных паров не сказывается в процессах гидроочистки и гидрокрекинга, использующих алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый катализатор. Если же применяют катализаторы, взаимодействующие с водяными парами (например, катализаторы, содержащие фтор) или отравляющиеся под их действием, требуется осушка ВСГ до тысячных долей процента.

ВСГ может содержать и кислород, который поступает из водяного пара, используемого в процессе, или из промывной воды. В водороде, полученном современными методами паровой каталитической конверсии углеводородов под давлением или парокислородной газификацией мазута под давлением, кислорода ничтожно мало. В водороде, полученном на типовых установках паровой конверсии углеводородов при низком давлении, может быть до 0,3—0,4 % O_2. В процессах гидроочистки и гидрокрекинга нефтепродуктов, а также в большинстве гидрогенизационных нефтехимических процессов кислород не влияет на протекание реакции или гидрируется водородом с образованием воды. Для таких процессов содержание O_2 в ВСГ должно быть не более 0,2—0,3 %.

Расход водорода на НПЗ определяется его мощностью, качеством перерабатываемой нефти, требуемым качеством выпускаемых нефтепродуктов и глубиной переработки нефти.

При неглубокой переработке сернистой нефти водорода, полученного в процессе каталитического риформинга бензина при 4 МПа, достаточно для гидроочистки светлых нефтепродуктов. На отдельных заводах при различных сроках ввода мощностей по риформингу и гидроочистке величины выработки и потребления водорода не были сбалансированы, сооружения водородных установок имели небольшую мощность и оказались в дальнейшем недостаточно загруженными. Освоение каталитического риформинга бензина при 2 МПа и ниже на жестком режиме приведет не только к повышению октанового числа бензина, но и к значительному увеличению выработки водорода. Очевидно, такой режим риформинга бензина будет способствовать увеличению ресурсов водорода на ряде НПЗ. При переходе на жесткий режим не только удастся покрыть потребности в водороде процесса гидроочистки светлых нефтепродуктов, но и в значительной мере удовлетворить потребность в нем процесса гидроочистки вакуумного газойля.

Иное положение складывается при неглубокой переработке высокосернистой нефти. В этом случае при работе на обычном режиме каталитического риформинга бензина полученного водорода недостаточно для гидроочистки светлых нефтепродуктов. Увеличение ресурсов водорода при переводе установок риформинга на жесткий режим приведет к тому, что и на этих заводах приход и расход водорода окажется сбалансированным.

Потребность в водороде при глубокой переработке, например, 12 млн т нефти с использованием гидрогенизационных процессов превышает 200 тыс. т в год. Несмотря на увеличение количества водорода, получаемого в процессе каталитического риформинга бензинов, потребность в водороде приходится в основном удовлетворять за счет организации специального мощного производства H_2. Для производства водорода необходимо 660 тыс. т сырья и топлива, что составляет 5,5 % от перерабатываемой нефти. Такое количество нефтезаводских газов вряд ли может быть получено на НПЗ. Потребуется применить процессы производства водорода из мазута методом парокислородной газификации его или часть полученного бензина использовать как сырье для производства водорода методом паровой каталитической конверсии.

Предельный вариант по потреблению водорода при переработке нефти — от 1,5 до 2,0 % (мас.) от перерабатываемой нефти. Более реальное потребление водорода при значительном развитии гидрогенизационных процессов — от 0,6 до 1,0 % (мас.) от нефти.

Прогнозы будущего объема производства водорода на НПЗ, безусловно, носят приближенный характер. Трудно учесть возможные изменения в технологии переработки нефти, производстве водорода и смеж-

ных отраслях — моторостроении, теплоэнергетике, атомной энергетике и т. д. Даже с учетом приближенного характера прогнозов следует ожидать значительного роста производства водорода для переработки нефти, и в будущем на большинстве предприятий, перерабатывающих сернистые и высокосернистые нефти, будут сооружены мощные установки производства водорода.

5.7.2. Производство водорода методом паровой каталитической конверсии углеводородов

ХИМИЗМ И ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Конверсия метана водяным паром описывается следующими обратимыми реакциями:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 - Q_1;$$

$$CO + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 + Q_2,$$

причем $Q_1 > Q_2$.

Необходимые для процессов гидрокрекинга ~95 % ВСГ получают при содержании в сухом конвертированном газе до 2,5 % CH_4. Степень конверсии метана при этом составляет 0,9.

Связь между основными параметрами процесса (давлением, температурой и соотношением пар : метан) представлена на рис. 5.16.

Расход пара на конверсию метана должен быть не ниже 2:1, чтобы предотвратить выпадение углерода, но такое соотношение не применяется, поскольку в этом случае пар приходится добавлять на стадии паровой конверсии оксида углерода. В реакторе паровой конверсии на подачу избыточного пара расходуется дополнительная теплота, но она возвращается в котле-утилизаторе. Подача избыточного пара улучшает теплопередачу. Поэтому обычно на 1 м^3 метана при низком давлении расходуется не менее 3 м^3 пара, а при давлении 2 МПа его требуется 4—5 м^3.

Выбор режима паровой конверсии ограничен не только расходом пара, но и температурой, и давлением. Максимально достижимая температура процесса зависит от качества стали, диаметра реактора, допустимых теплонапряжений поверхности реакционных труб и особенно от давления процесса. На большинстве современных установок температура процесса поддерживается в пределах 830—880 °С.

Выбор давления обусловлен прежде всего возможностью использовать теплоту конденсации непрореагировавшего водяного пара для регенерации раствора в системе очистки газа от CO_2. При давлении ниже 0,7—1,0 МПа использовать эту теплоту практически невозмож-

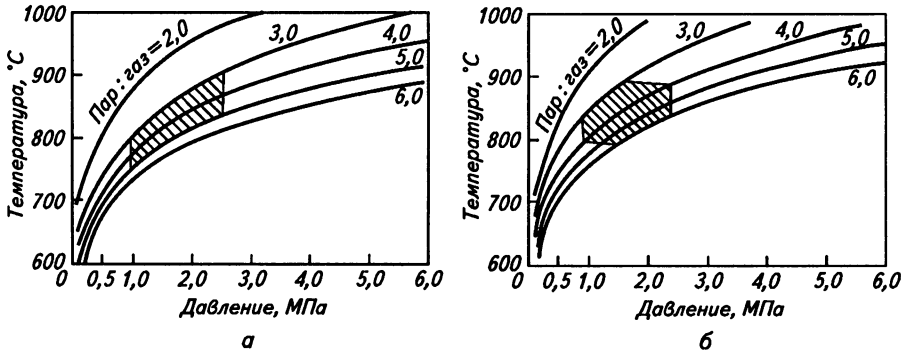


Рис. 5.16. Технологические условия производства 95%-го ВСГ (*а*) и 98%-го ВСГ (*б*) на современных установках (заштрихована область принятых режимов)

но. Кроме того, повышение давления производится с целью снижения расхода энергии на сжатие. Сжатие сырья по сравнению с компримированием водорода позволяет сократить расход энергии пропорционально увеличению объема газа в процессе паровой конверсии. Повышение давления интенсифицирует массообмен и теплопередачу в реакторах и теплообменниках установки производства водорода. Обычно паровую конверсию метана проводят при давлении 1,2—3,0 МПа, несмотря на то что повышение давления смещает равновесие реакции паровой конверсии метана в неблагоприятную сторону.

Для достижения требуемой концентрации водорода при увеличении давления повышают температуру процесса и увеличивают расход пара (особенно если стремятся получить 98%-й H_2). Однако повышение и давления, и температуры приводит к необходимости применения реакционных труб из высоколегированной стали. В связи с этим производство водорода в настоящее время ведут при давлении не выше 2,5 МПа.

Ограничения по содержанию H_2, температуре и давлению процесса при выборе режима паровой конверсии метана распространяются и на конверсию нефтезаводских газов и бензина.

Типичные характеристики режима конверсии метана с одновременным выводом водорода из зоны реакции следующие:

Давление, МПа	2,0
Температура, °С	727
Соотношение пар : метан	2 : 1
Парциальное даление H_2 в остаточном газе, МПа	0,3
Температура нагрева парометановой смеси, °С	430
Выход, $м^3/м^3$:	
водорода (100%-го)	3,23
остаточного газа	1,65
Состав остаточного газа, % (об.):	

H_2	15,2
CO	17,5
CO_2	39,6
CH_4	3,5
H_2O	24,2
Степень конверсии CH_4	0,94
Степень извлечения H_2	0,93

Катализаторы паровой конверсии углеводородов предназначены не только для ускорения основной реакции, но и для подавления побочных реакций пиролиза. К побочным, крайне нежелательным реакциям следует отнести и расщепление углеводородов с выделением углерода на катализаторе. Этим реакциям противостоит газификация углерода водяным паром. Катализаторы должны предотвратить выпадение углерода торможением реакций его образования или же ускорением реакции газификации углерода водяным паром.

В результате разработки высокоактивных катализаторов лимитирующим фактором ведения процесса (по крайней мере на основном участке, где концентрация метана достаточно велика) оказался подвод теплоты. Интенсификация теплопередачи в слое катализатора при ведении процесса под давлением, а также усовершенствование конструкции печей и увеличение длины реакционных труб привело к тому, что сопротивление слоя катализатора стало лимитирующим фактором процесса.

Катализаторы паровой конверсии углеводородов, таким образом, оцениваются по совокупности свойств: активности, селективности, коэффициенту гидравлического сопротивления, прочности, устойчивости при длительной эксплуатации.

Катализаторы паровой конверсии содержат активный компонент, промоторы и носитель. В качестве активного компонента современных катализаторов используется никель. Кобальт менее доступен, чем никель, и поэтому не применяется. Палладий, платина, родий, рутений, хотя и эффективнее никеля, но значительно дороже него. Катализируют процесс активные центры, поэтому основное значение имеет активная, а не общая поверхность катализатора.

Готовый катализатор независимо от способа приготовления прокаливают при температуре 400—500 °С для перевода солей никеля в форму оксидов, и в таком виде катализатор поступает на установку производства водорода.

Газ, полученный после конверсии оксида углерода и очистки его от диоксида, содержит от 0,2 до 0,5 % CO и до 1 % CO_2. Использование такого газа для целого ряда процессов нефтепереработки и нефтехимии нерационально, а иногда даже невозможно.

С целью очистки газа от примесей оксидов углерода проводят реакции метанирования:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O + 206 \text{ кДж};$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O + 165 \text{ кДж}.$$

Принципиальные преимущества метанирования следующие.

1. Для проведения процесса в сырье не требуется вводить дополнительные вещества; в газе, подвергаемом очистке, содержится значительный избыток водорода, что способствует полноте протекания реакций метанирования.

2. В газе, подвергаемом очистке, содержатся CH_4 и H_2O, следовательно, в процессе метанирования газ не загрязняется веществами, не содержавшимися в нем до проведения этой стадии.

3. Метанирование позволяет одновременно очистить газ от примеси кислорода по реакции

$$H_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow H_2O + 242 \text{ кДж}.$$

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА

Схемы всех современных установок для производства водорода методом паровой каталитической конверсии углеводородов включают следующие стадии: подготовка сырья, паровая конверсия углеводородов, конверсия оксида углерода и очистка полученного водорода. Необходимый элемент схем большинства установок — оборудование для получения и использования пара и теплоты. В состав установок часто включают компрессоры для сжатия сырья и водорода.

Схема одной из получивших широкое распространение установок для производства водорода паровой каталитической конверсией нефтезаводского газа показана на рис. 5.17.

Нефтезаводской газ сжимается компрессором *10* до 2,6 МПа, подогревается в подогревателе *7* до 300—400 °С и подается в реакторы *2* и *3* для очистки от сернистых соединений. В случае использования в качестве сырья бензина последний подают насосом, смешивают с водородсодержащим газом, испаряют и подогревают до той же температуры. При использовании природного газа к нему также добавляют водородсодержащий газ. К очищенному газу в смесителе *11* добавляется перегретый до 400—500 °С водяной пар, и полученную парогазовую смесь подают на паровую каталитическую конверсию углеводородов (в некоторых случаях парогазовую смесь дополнительно подогревают).

Конверсия углеводородов ведется в печи *12* при 800—900 °С и 2,0—2,5 МПа над никелевым катализатором. Реакционные трубы обогреваются в радиантной секции печи за счет сжигания отопительного газа. Отопительный газ подогревают до 70—100 °С, чтобы предотвратить конденсацию воды и углеводородов в горелках. Воздух для горения подается воздуходувкой *4* в воздухоподогреватель *6*, где он за счет теплоты

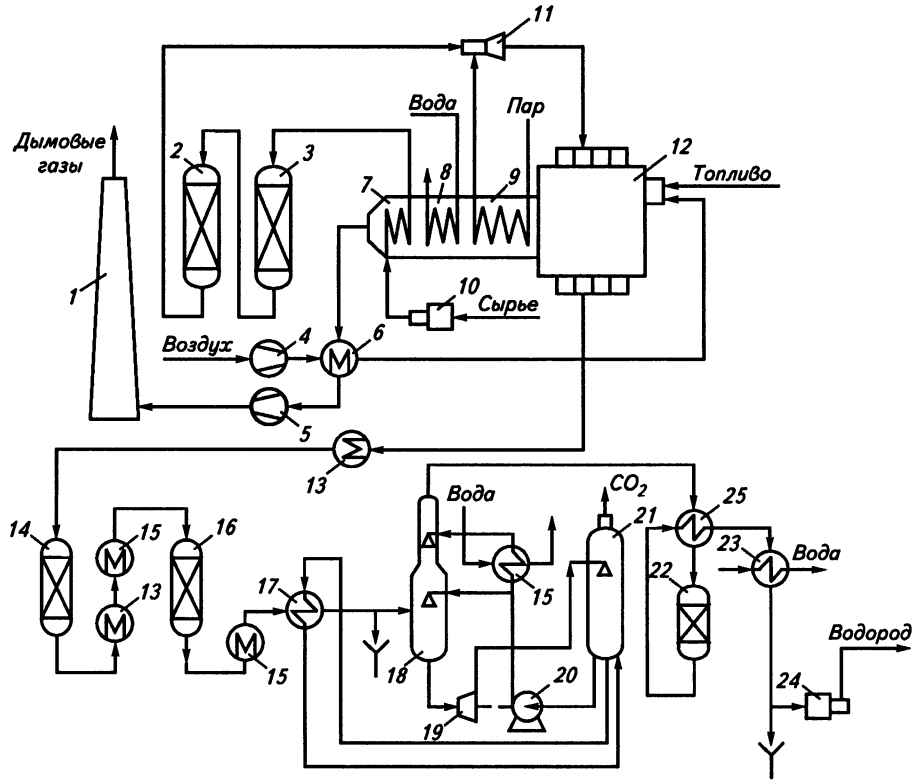


Рис. 5.17. Схема установки для производства водорода паровой каталитической конверсией углеводородов при давлении 2,0—2,5 МПа:

1 — дымовая труба; *2* — реактор поглощения H_2S; *3* — реактор гидрирования; *4* — воздуходувка; *5* — дымосос; *6* — воздухоподогреватель; *7* — подогреватель сырья; *8* — котел-утилизатор на тракте дымового газа; *9* — пароперегреватель; *10* — компрессор; *11* — смеситель; *12* — печь паровой конверсии; *13* — котел-утилизатор на тракте конвертированного газа; *14* — реактор среднетемпературной конверсии CO; *15* — подогреватели; *16* — реактор низкотемпературной конверсии CO; *17* — теплообменник для нагрева раствора K_2CO_3; *18* — абсорбер для очистки от CO_2; *19* — турбина; *20* — насос; *21* — регенератор; *22* — реактор метанирования; *23* — холодильник; *24* — компрессор для сжатия H_2; *25* — теплообменник

отходящих дымовых газов нагревается до 300—400 °С и поступает в горелки.

Дымовые газы с температурой 950—1100 °С переходят из радиантной секции печи в конвекционную, где установлены котел-утилизатор *8* и пароперегреватель *9* для производства и перегрева пара, а также подогреватель сырья *7*. Дымовые газы отсасываются дымососом *5* и выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу *1*. Конвертированный газ, собранный в общий коллектор, направляется в котел-утилизатор *13*, где охлаждается до 400—450 °С.

Для более тонкого регулирования температуры парогазовой смеси после котла-утилизатора впрыскивают небольшие количества химичес-

ки очищенной воды или конденсата. Затем парогазовая смесь подается на первую ступень среднетемпературной конверсии оксида углерода над железохромовым катализатором в реактор *14*. После первой ступени конверсии CO температуру парогазовой смеси снижают до 260—230 °C вначале в котле-утилизаторе *13*, затем в подогревателе воды *15*.

Далее парогазовая смесь поступает на вторую ступень низкотемпературной конверсии оксида углерода в реактор *16* над цинкмедным катализатором. В верхнюю часть (первую по ходу газа) реактора загружают слой отработанного катализатора или поглотительную массу для контрольной очистки парогазовой смеси от сернистых соединений.

Водород после конверсии содержит диоксид углерода и значительные количества непрореагировавшего водяного пара. Парогазовую смесь, охлажденную до 104 °C, направляют на очистку от CO_2 в абсорбер *18* горячим раствором K_2CO_3. При охлаждении газа и в процессе очистки основная часть водяных паров конденсируется. Теплота конденсации используется для подогрева воды в теплообменнике *15* и для регенерации карбонатного раствора в теплообменнике *17*.

Диоксид углерода удаляют регенерированным раствором K_2CO_3 в две ступени. Первая ступень: для удаления основной части CO_2 подают более горячий раствор в середину абсорбера (грубая очистка). Доочистку проводят в верхней части абсорбера, куда подается раствор K_2CO_3, охлажденный в теплообменнике *15* до 60—80 °C. Теплота раствора K_2CO_3 используется для подогрева химически очищенной воды. В других схемах охлаждение раствора проводят в воздушном холодильнике.

Раствор K_2CO_3, насыщенный диоксидом углерода, поступает в турбину *19*, где его давление снижается с 2,0 до 0,2—0,4 МПа, и направляется в регенератор *21*. В результате снижения давления и дополнительного подогрева раствора в теплообменнике *17* диоксид углерода удаляется из раствора и вместе с парами воды выбрасывается в атмосферу. В случае использования CO_2 его охлаждают в конденсаторе-холодильнике (на схеме не показан). После удаления водяных паров и охлаждения диоксид углерода сжимают и передают потребителю. Регенерированный раствор с помощью насоса, приводимого в движение турбиной *19* и электродвигателем, возвращают в абсорбер *18*.

Водород после удаления CO_2 подогревают до 300 °C в теплообменнике *25* и направляют на метанирование в реактор *22*, где оставшиеся оксиды углерода гидрируются с образованием метана. После метанирования водород охлаждают вначале в теплообменнике *25*, подогревая при этом водород, поступающий в реактор *22*, а затем в холодильнике *23* до 30—40 °C.

Начальное давление процесса перед реактором конверсии углеводородов равно 2,3—2,5 МПа, а давление на выходе из последнего аппарата составляет 1,6—1,8 МПа. Гидрогенизационные процессы на НПЗ

осуществляются при давлении 4—15 МПа, поэтому на установке производства водорода имеются компрессоры *24*, сжимающие водород до давления, требуемого потребителем.

5.7.3. Перспективы развития процесса

В связи с ростом доли гидрогенизационных процессов в общей схеме нефтеперерабатывающих предприятий, а также увеличением потребностей в высококонцентрированных ВСГ — до 98 % (об.) — резко возросло значение процессов очистки и концентрирования водорода.

В современной нефтепереработке используют три основных процесса улучшения качества (состава и концентрации) водорода: селективную фильтрацию через полимерные мембраны; короткоцикловую адсорбцию (КЦА); криогенное разделение. Выбор того или иного процесса выделения водорода зависит как от его экономических показателей, так и от гибкости технологии, ее возможностей расширения в будущем.

Процесс КЦА основан на способности адсорбентов поглощать большие количества примесей при более высоком парциальном давлении в газовой фазе, чем при низком. Примеси адсорбируются в адсорбере при более высоком парциальном давлении, а затем десорбируются при более низком. Водород при этом адсорбируется лишь в малом количестве. Процесс циклический, и для обеспечения постоянства продуктовых и сырьевых потоков используют несколько (от 4 до 12) адсорберов, работающих в шахматном порядке. Продуктовый водород с установки КЦА получают, как правило, под давлением, равным примерно давлению сырья. По своей природе разделение КЦА хроматографическое, т.е. самые легкие примеси будут появляться в продукте первыми, затем — более сильно адсорбируемые примеси.

Основные преимущества процесса КЦА:

1) позволяет удалять примеси практически до любого уровня;

2) получается продуктовый водород очень высокой чистоты — до 99,999 % (об.).

Полнота выделения водорода средняя, обычно 80—92 % при оптимальных условиях.

Селективная фильтрация через полимерные мембраны — относительно недавняя и быстро развивающаяся промышленная разработка процесса разделения. Этот процесс основан на различии в проницаемости между водородом и примесями и включает два последовательных механизма: компонент газовой фазы сначала должен раствориться в мембране, а затем диффундировать через нее в сторону фильтрата. Разные компоненты имеют разные растворимости и проницаемости. Растворимость зависит прежде всего от химического состава мембраны, а проницаемость — от ее структуры. Газы могут иметь высокую проницаемость из-за их высокой растворимости и высокой скорости диффузии или от

того и другого вместе. Абсолютные скорости проницания меняются в зависимости от типа мембраны. Относительные проницаемости (высокая, средняя и низкая) типичных компонентов через мембраны представлены ниже:

высокая ..... H_2; H_2O; H_2S; CO_2
средняя ..... C_1; O_2
низкая ..... C_2; N_2

Движущей силой как для растворения, так и для диффузии является разность в парциальных давлениях сырья и фильтрата по сечению мембраны. Газы с высокой проницаемостью, типа водорода, обогащаются на фильтратной стороне мембраны, в то время как газы с более низкой проницаемостью обогащаются на сырьевой стороне мембраны из-за расхода проникающих компонентов. Первая фракция газа, проникающая через мембрану, будет состоять прежде всего из компонентов с самой высокой проницаемостью. Поскольку через мембрану дают проходить все большему количеству сырьевого газа, происходит увеличение относительного количества компонентов с более низкой проницаемостью в потоке фильтрата. Следовательно, при выделении водорода более высокая чистота водорода связана с более низкой полнотой выделения, а более низкая чистота водорода связана с более высокой полнотой выделения. Влияние чистоты водорода на полноту выделения в мембранных системах намного более заметно, чем при КЦА или в криогенных системах.

В настоящее время в промышленности используются два типа мембран для улучшения качества водорода: асимметричные и составные. Асимметричные мембраны состоят из двух слоев одного полимера. Один слой — плотный, на котором происходит разделение, а другой — микропористый слой подложки для обеспечения механической прочности.

Составные мембраны состоят из двух различных полимеров; фильтрующий полимер наносится как покрытие на полимер подложки.

Криогенный процесс низкотемпературного разделения — в нем используется различие в температурах кипения (относительных летучестях) компонентов сырья. Водород имеет высокую относительную летучесть по сравнению с углеводородами. Самой простой и наиболее распространенной версией криогенного процесса является парциальная конденсация. В процессе парциальной конденсации необходимое количество примесей сырья конденсируется в результате охлаждения потока сырья и нагревания продукта и хвостовых газов в сварных алюминиевых многоходовых теплообменниках. Охлаждение, необходимое для процесса, получают за счет эффекта Джоуля—Томсона при дросселировании конденсируемых жидких углеводородов. Дополнительное охлаждение, если оно потребуется, может быть получено при использовании внешних холодильников или турбодетандера продуктового водорода.

Термодинамически криогенный процесс более эффективный, чем другие процессы повышения качества водорода. Высокая полнота выделения водорода (92—97 %) легко достигается при чистоте водорода 95 %, а ущерб благодаря полноте выделения при увеличении чистоты водорода меньше, чем у мембранных систем.

Процесс КЦА считается наиболее гибким из трех рассмотренных процессов из-за его способности поддерживать чистоту водорода и полноту его выделения при изменении эксплуатационных условий. При увеличении концентрации примесей в сырье (при постоянном давлении сырья) парциальное давление примесей также увеличивается.

В мембранных процессах повышение концентрации примесей в сырье приводит к увеличению концентрации примесей в продукте.

Все три рассмотренных процесса имеют хорошие диапазоны параметров работы, если они должным образом запроектированы. Надежность процессов выделения водорода очень важна при проектировании, особенно если данный процесс является первичным источником свежего водорода для гидрогенизационной установки или для другого преобладающего процесса НПЗ. Надежность обычно измеряется отношением эксплуатационного фактора к числу незапланированных остановок. Однако способность производить продукт, годный к употреблению, также относится к надежности, так как некондиционный продукт влияет на последующие процессы, даже если остановки процесса выделения удалось избежать.

Мембранные системы чрезвычайно надежны по эксплуатационному фактору. Процесс непрерывен и имеет немного управляющих компонентов, которые могут быть причиной остановки.

Криогенный процесс на НПЗ считается менее надежным, чем КЦА или мембранные процессы, не из-за самого процесса (относительно простого с небольшим количеством движущихся частей), а из-за необходимости подготовки сырья и разнообразия обычно перерабатываемых потоков.

Подготовка сырья, как было указано ранее, определяет надежность процесса и важна при его выборе, она влияет на стоимость, эксплуатационную гибкость и простоту работы. Процесс КЦА обычно требует наименьшей подготовки сырья.

В последние годы повышенное внимание уделялось возможным комбинациям из трех процессов выделения водорода, особенно комбинации с недавно разработанным мембранным процессом. Объединение процессов предназначено для использования сочетания их преимуществ:

— способности процесса КЦА производить водородный продукт высокой чистоты и полностью удалять низкокипящие компоненты;

— достижения высокой полноты выделения водорода в мембранном процессе и выпуска хвостового газа при установленном давлении сырья;

— эффективного разделения сырьевого потока на множество потоков при высокой полноте выделения в криогенном процессе.

Глава 6

ПОТОЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Изучение поточных технологических схем представляет интерес для читателей по разным причинам. Это может быть:

1) учебная задача (т.е. необходимость понимания принципов составления поточных схем и оптимизации сырьевых и продуктовых потоков);

2) изучение и анализ схемы и потоков действующего предприятия с целью определения его потенциальных возможностей;

3) решение тактических задач, позволяющих путем модернизации существующих процессов и небольших по объему инвестиций в реконструкцию установок оптимизировать ассортимент выпускаемой продукции, добиться снижения энерго- и ресурсопотребления, решить локальные экологические задачи;

4) создание нового современного предприятия с оптимизацией его состава и мощностей, определяемых финансовыми, маркетинговыми, экологическими и другими соображениями.

Кроме того, необходимо помнить, что во главе большинства решений лежат вопросы экономической целесообразности.

Для определения оптимальной мощности предприятия (какое количество углеводородного сырья необходимо перерабатывать данному предприятию в год, в сутки) следует соотнести и проанализировать все факторы, благоприятствующие повышению мощности перерабатывающего предприятия и сдерживающие эту возможность.

Кроме вышеизложенного создание нефтеперерабатывающих предприятий большой мощности (до 15—20 млн т сырья в год) имеет следующие преимущества:

1) появляются условия для строительства крупных технологических установок и комбинированных производств с высоким уровнем автоматизации;

2) повышается эффективность использования сырьевых, энергетических, водных и земельных ресурсов;

3) снижаются капитальные и эксплуатационные расходы, понижается себестоимость продукции;

4) возникает экономическая целесообразность выработки из полу-

продуктов ряда дополнительных ценных товарных нефтепродуктов, организации новых, например нефтехимических, производств;

5) большие объемы выработки товарной продукции минимизируют зависимость ритмичности работы предприятия от маркетинговых колебаний.

К числу факторов, тормозящих или препятствующих созданию предприятий с мощностью выше 4—6 млн т перерабатываемого сырья, следует отнести следующие.

1. Сложности ритмичной поставки больших объемов кондиционного сырья по фиксированным ценам.

2. Резкое снижение рентабельности предприятия в случае его незагруженности сырьем. Сложности перевода технологических установок при этом в режимы «циркуляции» или «консервации», необходимые изменения технологических, сырьевых, продуктовых, энергетических потоков и т.д.

3. Необходимость наличия крупных источников энергии, дорогостоящих земельных площадей, значительных водных ресурсов.

4. Существенное увеличение дальности транспортных перевозок нефтепродуктов, сокращающее их конкурентоспособность.

5. Снижение уровня экологической безопасности.

Кроме того, следует при определении мощности и структуры нефтеперерабатывающего предприятия провести маркетинговый мониторинг. Ряд показателей (возможные способы отгрузки продукции, рыночные цены на сырье и продукты и перспективы их изменения, возможные рост и спад потребления нефтепродуктов в том или ином регионе и др.) требуют детальных анализа и расчета при обосновании экономической привлекательности каждого инвестиционного проекта.

6.1. Выбор схемы переработки

Разработанная в 60-е гг. В. Е. Нельсоном шкала коэффициентов сложности технологических установок нефтепереработки для определения необходимых капиталовложений для строительства нового НПЗ любой сложности послужила основой для оценки эксплуатации НПЗ и получаемой прибыли.

В качестве примера подсчитаем сложность варианта схемы «простой» (такое определение в некоторой степени соответствует понятию «неглубокой») переработки нефти (рис. 6.1).

Для перегонки сырой нефти величина сложности по определению равна 1,0. Чтобы вычислить добавочную сложность для остальных процессов, относительную производительность каждой установки следует умножить на соответствующий коэффициент сложности. Например, установка каталитического риформинга забирает 15 % продукта с установки перегонки, а ее коэффициент сложности (рассчитанный Нельсо-



Рис. 6.1. Принципиальная схема варианта «простой» переработки нефти:

ГФУ — газофракционирующая установка; АТ — атмосферная перегонка; КР — каталитический риформинг; ГО — гидроочистка; РТ — реактивное топливо; ДТ — дизельное топливо

ном) равен 4,0. Таким образом, слагаемое для установки риформинга составляет $0{,}15 \cdot 4{,}0 = 0{,}6$. Для гидроочистки коэффициент сложности составляет только 0,5, зато эта установка перерабатывает 35 % общего потока — произведение этих чисел дает 0,175. Аналогичные действия для прочих установок, входящих в схему гидрооблагораживания легких фракций, приводят к общей величине сложности 2,5 (табл. 6.1).

Таблица 6.1. Расчет сложности для варианта «простой» переработки нефти

Процессы	Коэффициент сложности	Доля перерабатываемого потока	Сложность
Перегонка сырой нефти	1,0	1,0	1,000
ГФУ	0,5	0,5	0,250
Разделение	0,3	0,30	0,090
Гидроочистка нафты	2,0	0,15	0,300
Каталитический риформинг	4,0	0,15	0,600
Переработка прямогонного бензина	0,5	0,15	0,075
Гидроочистка керосина	0,5	0,15	0,075
Гидроочистка дистиллята	0,5	0,20	0,100
Итого			2,49
Вт	2,0	—	—
Каталитический крекинг	6,0	—	—
Гидрокрекинг	10,0	—	—
Алкилирование	11,0	—	—

Сложность углубленной переработки нефти возрастает. Так, для схемы, представленной на рис. 6.2, возможные сложности переработки нефти связаны с ростом доли деструктивных процессов, общая слож-

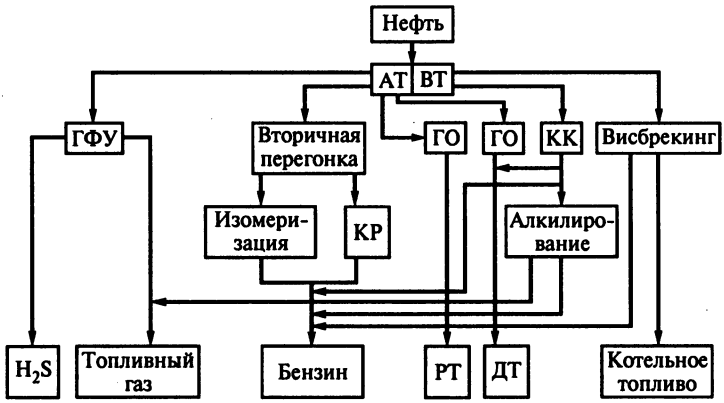


Рис. 6.2. Принципиальная схема варианта «сложной» переработки нефти

ность при этом достигает 9,5—10,0. Снижается также до 15—20 % выход котельного топлива, а выход бензинов может достигнуть 50—55 %.

Наибольшей сложностью отличаются схемы нефтепереработки, включающие производство специальных, особо ценных продуктов, например, смазочных масел или нефтехимической продукции. Соответствующие установки имеют высокие коэффициенты сложности, что отражает уровень капитальных затрат на их строительство. Например, коэффициент сложности для установки извлечения ароматических соединений равен 33, а для производства олефинов он составляет 10—20 (в зависимости от вида сырья и способа переработки выходящих потоков). Не является редкостью схема нефтепереработки с выходом химических продуктов (этилена, пропилена, бутадиена и ароматических углеводородов) около 10 %, имеющая показатель сложности не менее 16.

Вся идея анализа, предложенного Нельсоном, заключалась в построении и использовании диаграммы, показанной на рис. 6.3. Эта ди-

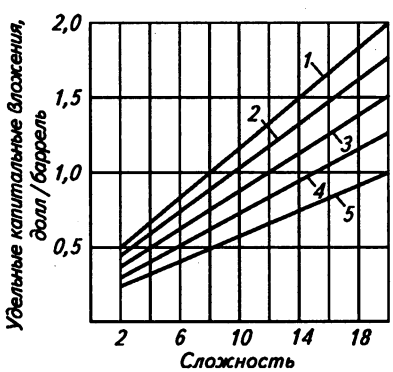


Рис. 6.3. Зависимость стоимости нефтеперерабатывающего завода от его сложности и производительности (данные по сырой нефти):

1 — 50 000 баррель/сут; *2* — 70 000; *3* — 100 000; *4* — 150 000; *5* — 200 000 баррель/сут

аграмма отображает зависимость стоимости нефтепереработки от ее сложности с учетом эффекта масштаба производства. Числа на вертикальной оси в левой части диаграммы не являются абсолютными величинами — эта шкала должна быть откалибрована в зависимости от реальной стоимости сооружения установки для перегонки сырой нефти определенного типа в данный момент времени с учетом инфляции. Остальная часть диаграммы показывает, как влияет на удельные капитальные вложения показатель производительности (мощности) завода по переработке сырой нефти (традиционная характеристика масштаба производства) в сочетании со сложностью (более тонким технологическим показателем, характеризующим масштаб производства в его современном понимании).

Расчеты «сложности» нефтеперерабатывающих заводов России показывают, что предприятия с неглубокой переработкой нефти, такие, как Туапсинский НПЗ, Краснодарский НПЗ, Хабаровский НПЗ, на начало 2007 г. имели коэффициент сложности от 1,2 до 2,1. В то же время у ведущих НПЗ по глубокой переработке нефти (Омский, Пермский, Новоярославский) коэффициент сложности колеблется от 4,6 до 4,9.

При разработке поточной технологической схемы встает также вопрос о целесообразной глубине переработки нефти.

В российской нефтепереработке под этим термином (ГПН) понимают суммарный выход (% мас. от сырья) всех нефтепродуктов, кроме мазута, используемого как котельное топливо (КТ), затрат топлива на переработку (Т) и потерь (П):

$$\text{ГПН} = 100 - \text{КТ} - (\text{Т} + \text{П}),\ \%. \qquad (6.1)$$

Условность такого определения очевидна, так как ГПН будет зависеть как от качества перерабатываемого сырья, так и от направления использования мазута. Часто в нефтепереработке за ГПН принимают суммарный выход светлых нефтепродуктов.

Российские исследователи определили роль и место различных углубляющих переработку нефти процессов и их оптимальное сочетание по мере повышения ГПН от 60 до 95 %. Понятно, что при фиксированном потреблении основных нефтепродуктов ГПН и объем перерабатываемого сырья взаимозависимы при условии вовлечения в переработку мазута с соответствующим сокращением выпуска котельного топлива.

Изменение набора вторичных процессов при увеличении ГПН показано в табл. 6.2.

Отметим также, что повышение ГПН связано с повышением доли процессов физико-химической переработки мазута с 9,6 до 48,1 % от нефти с одновременным ростом облагораживающих процессов с 24,1 до 31,5 % от нефти.

Минимальная глубина переработки нефти 60—65 % обеспечивается включением в структуру вторичных процессов процесса термического

Таблица 6.2. Оптимальный набор деструктивных процессов при разной глубине переработки нефти

Процесс	Производительность процессов (% от первичной переработки нефти) при ГПН, %				
	60	65	75	85	95
1. Первичная переработка нефти	100	100	100	100	100
2. Процессы, направленные на облагораживание нефтепродуктов:					
каталитический риформинг	6,2	6,4	6,6	6,8	7,3
гидроочистка средних дистиллятов	13,8	15,5	17,2	17,7	18,6
в том числе вторичного происхождения	0,6	0,7	0,9	1,5	4,6
каталитическая депарафинизация дизельных топлив	3,0	3.3	3,8	4,3	4,8
производство высокооктановых компонентов бензина	1,1	1,1	1,1	1,1	0,8
Всего	21,1	23,0	24,9	25,6	26,7
3. Процессы, направленные на углубление переработки нефти:					
термический крекинг мазута	2,1	1,1	—	—	—
термический крекинг дистиллятного сырья	0,8	0,9	1,4	2,5	4,3
каталитический крекинг дистиллятного сырья	2,5	2,8	5,6	11,5	13,4
легкий гидрокрекинг при 5 МПа	—	—	3,5	4,7	—
гидрокрекинг при 15 МПа	1,5	3,4	5,2	6,3	9,0
висбрекинг гудрона	—	—	7,0	—	—
гидровисбрекинг гудрона	—	—	—	6,4	—
замедленное коксование	2,7	3,2	5,2	5,8	9,8
термоконтактный крекинг	—	—	—	—	0,6
гидрогенизационная переработка гудрона	—	—	—	—	11,0
Всего	9,6	11,4	27,9	37,2	48,1
4. Прочие процессы:					
производство битума	4,7	5,2	6,0	6,8	7,6
производство серы	0,4	0,5	0,6	0,8	1,1
производство водорода	0,05	0,4	1,0	1,5	2.6
экстракция сырья для техуглерода	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
ГФУ	1,8	1,9	2,3	2,7	3,3
Всего	7,05	8,2	10,1	12,0	14,8
Итого	40,75	45,9	66,7	77,1	94,4

крекинга мазута в объеме до 2,1 % от нефти. Затем при повышении глубины переработки до 75—80 % в оптимальную схему переработки нефти в объеме до 9 % от нефти входит процесс висбрекинга гудрона в сочетании с различными процессами по переработке вакуумного газойля. Однако при последующем углублении переработки нефти висбрекинг гудрона становится неэффективным. Это еще раз подтверждает вывод о необходимости рационального использования действующих в отрасли установок термического крекинга мазута, и прежде всего — в направлении их реконструкции по схеме висбрекинга гудрона.

Таким образом, экономия традиционного процесса термического крекинга мазута по сравнению с процессом каталитического крекинга мазута — вакуумного газойля — годовой прибыли.

Каталитический крекинг вакуумного газойля с высоты глубины переработки нефти 50 % обеспечивает выход 10 % бензина, 5 % газа. Причем, начиная с глубины переработки нефти 50 %, объем вакуумного газойля, направляемого на каталитический крекинг, будет возрастать, поэтому, все в прежде всего необходимостью увеличения выработки светлых нефтепродуктов, а также технико-экономическими показателями. Так, суммарный выход светлых нефтепродуктов 47 % от сырья, при этом тяжелый газойль коксования используется для расширения ресурсов сырья каталитического крекинга. Если глубина переработки нефти 50 % становится эффективным процесс термокаталитического крекинга гудрона (это дизельная и структура вторичных процессов не превышает 1 %. Если глубина переработки нефти 50 % становится эффективным процесс коксования в термокаталитического крекинга будет, очевидно, использовать процесс коксования в термокаталитического крекинга будет, очевидно, использовать этих процессов.

При глубине глубина переработки нефти 65 % может быть достигнута в схеме с максимальным исключением процесса гидрогенизационной переработки гудрона (17 % от нефти). На этом этапе для расширения ресурсов сырья каталитического крекинга, а также для получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов используется обессмоленный остаток (экспозиционный выше 470 °С) процесса гидрогенизационной переработки гудрона.

Максимально повышение доли процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга вакуумных дистиллятов должно иметь место за каждый из этих процессов.

Возможные структуры вторичных процессов при глубине переработки нефти 65 % приведены на рис. 8.3. Выбор оптимальной схемы производства нефтепродуктов.

Таким образом, мы убедились, так и отечественных ВНПО экономного профиля получили различные варианты переработки нефти, сочетающие углубляющие каталитические и термические процессы, а также технологии по обеспечению получения дистиллятов. Различные комби-

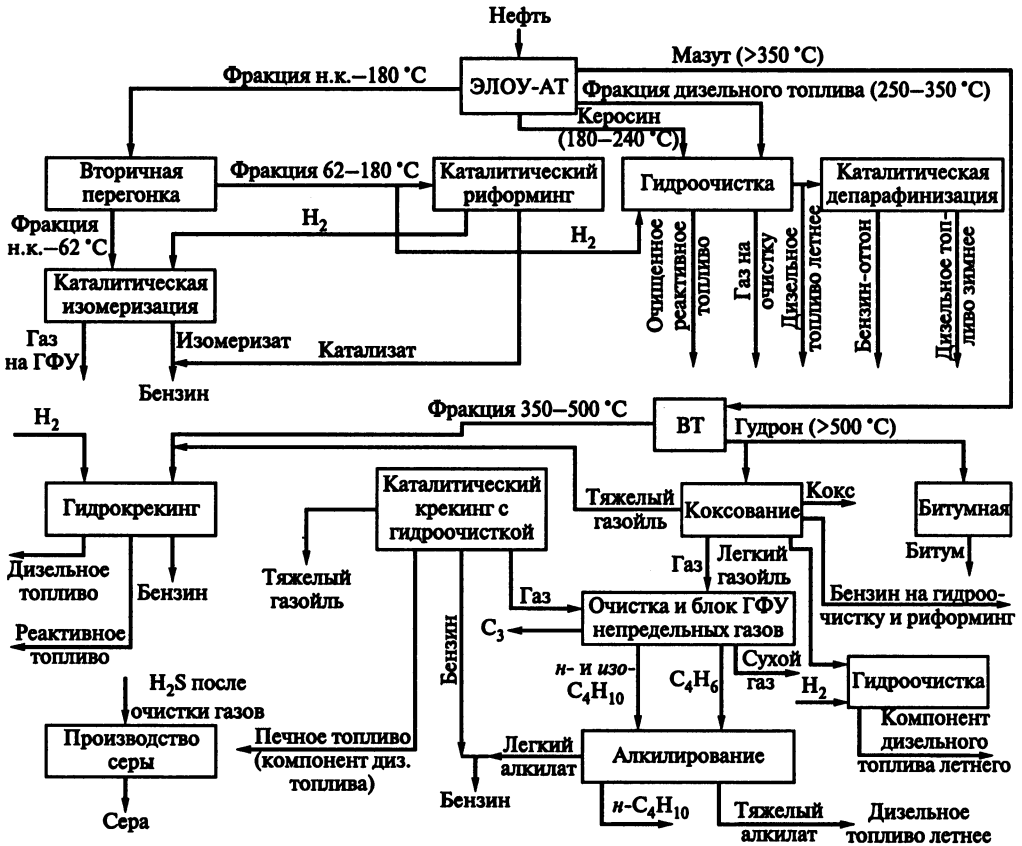


Рис. 6.4. Поточная схема завода с глубокой переработкой сернистой нефти по топливному варианту

чения авиакеросина ТС-1, или (если превышены нормы по меркаптанам) подвергают гидроочистке с получением реактивного топлива. Дизельные фракции 240—350 °С подвергаются гидроочистке с получением малосернистого топлива. Мазут поступает в вакуумную колонну, где разделяется на фракции — вакуумные дистилляты (350—500 °С) и гудрон. Конец кипения дистиллятов может достигать 560—580 °С. Вакуумные дистилляты перерабатываются в процессе гидрокрекинга с получением максимального количества бензина, или керосина, или малосернистого дизельного топлива. Гидроочищенный вакуумный газойль поступает на каталитический крекинг с получением высокооктанового бензина, легкого газойля (используемого после облагораживания в качестве компонента дизельного топлива) и тяжелого газойля (сырья для технического углерода для установок замедленного коксования). В случае отсутствия установки гидрокрекинга используют гидроочистку ва-

куумного газойля. Гудрон можно использовать для получения битума, но основное его количество, как правило, направляют на коксование или на замедленное коксование при необходимости получения кокса. Если основное направление — получение светлых нефтепродуктов, то используют непрерывное коксование.

В настоящее время хорошо себя зарекомендовал гидрокрекинг гудронов, позволяющий получать дополнительное количество светлых продуктов и сырье для каталитического крекинга (на схеме гидрокрекинг гудронов не показан).

При недостатке средств на такие высокозатратные установки, как гидрокрекинг и коксование, гудрон направляют на висбрекинг с получением котельного топлива.

Углеводородные газы всех процессов проходят очистку от H_2S, но не в смеси: непредельные газы коксования, висбрекинга и каталитического крекинга разделяют на блоке ГФУ непредельных газов, а газы риформинга, изомеризации, АВТ, гидроочистки и гидрокрекинга — на блоке непредельных газов. Фракция C_4 обоих блоков служит сырьем для процессов алкилирования, МТБЭ и ЭТБЭ. Фракцию C_3 непредельных газов можно использовать для получения в дальнейшем продуктов нефтехимии (полипропилен, лумол). Пропан-бутановую фракцию направляют на пиролиз, сероводород — на производство серы. При глубоких гидроочистках дистиллятов и гидрокрекинга необходимо строить установки по производству водорода конверсией из метана. Остальной сухой газ используют в топливной системе завода.

Благодаря оптимальному подбору мощностей отдельных установок возможно достижение наиболее благоприятных соотношений выходов автобензина, дизельного и реактивного топлива при обеспечении высокого качества последних. При этом следует предусматривать использование тяжелых газойлевых фракций коксования в качестве сырья процессов крекинга и гидрокрекинга, а также гидроочистку легких газойлевых фракций коксования и крекинга в смеси с прямогонными дистиллятами для получения товарного дизельного топлива.

6.2. Комбинирование различных технологических установок

В последние 20 лет на НПЗ России широко используется комбинирование различных технологических установок.

Наиболее часто комбинируют следующие процессы: ЭЛОУ-АВТ и ЭЛОУ-АТ гидроочистка бензина — каталитический риформинг; гидроочистка вакуумного газойля — каталитический крекинг — газоразделение; сероочистка газов — производство серы; вакуумная перегонка — гидроочистка — каталитический крекинг — газофракционирование; де-

асфальтизация — селективная очистка; депарафинизация — обезмасливание и др.

Модели комбинированных установок, разработанные в отечественной нефтеперерабатывающей промышленности (табл. 6.3), приведены ниже:

1) неглубокой переработки нефти ЛК-6у производительностью 6 млн т/год;

2) углубленной переработки нефти ГК-3 производительностью 3 млн т/год;

3) переработки вакуумного газойля Г-43-107 производительностью 2 млн т/год;

4) переработки мазута КТ-1, включающей комбинированную установку Г-43-107 и секции вакуумной перегонки мазута и висбрекинга гудрона;

5) переработки мазута КТ-1у, отличающейся от КТ-1 использованием процесса легкого гидрокрекинга вместо гидроочистки вакуумного газойля;

6) переработки мазута КТ-2. Отличается от КТ-1у использованием вместо обычной вакуумной перегонки глубоковакуумной перегонки с отбором фракции 350—540 °С (и отсутствием процесса висбрекинга).

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

Таблица 6.3. Набор технологических процессов, входящих в состав отечественных комбинированных установок

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

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

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

— экономия эксплуатационных затрат в результате снижения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды благодаря объединению стадий фракционирования, теплообмена, исключению повторных операций нагрева и охлаждения, увеличению степени утилизации теплоты отходящих потоков, а также сокращению численности обслуживающего персонала (т. е. повышению производительности труда) за счет централизации управления, более высокого уровня автоматизации и механизации и т. д.;

— снижение потерь нефтепродуктов и количества стоков и, следовательно, количества вредных выбросов в окружающую среду.

6.3. Анализ схем модернизации предприятий

Объективное определение сравнительной потребительской ценности нефтей различного качества является исключительно важной проблемой для производителей и потребителей, в частности при выработке маркетинговой политики и для взаиморасчетов при использовании трубопроводных средств транспортировки, допускающих смешение нефтей различного качества.

Доставка нефти потребителям по территории России и СНГ проводится в основном АК «Транснефть» по магистральным нефтепроводам (МН). Значительные расстояния транспортировки (часто расстояние превышает 3000 км) и разветвленность системы приводят к тому, что нефть разных месторождений смешивается в МН и индивидуальные свойства нефтей усредняются.

Особенно важен учет ценности нефти при смешении нефтей с очень низким или очень высоким потенциальным содержанием светлых нефтепродуктов при их перекачке по трубопроводу. В этом случае при перекачке происходит по существу замещение нефти потребителя на нефть среднего состава для данного трубопровода. В этом случае вопрос о взаиморасчетах ставится на стадиях технологического процесса: добыча—транспортировка—переработка с целью компенсации за снижение потребительской ценности нефти.

Под потребительской ценностью нефти понимают ее стоимость, оцениваемую на основании суммарной стоимости товарных продук-

тов, получаемых из 1 т сырой нефти в результате ее переработки на нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ). Стоимость товарного выпуска определяется в первую очередь качеством исходной сырой нефти (содержанием в нефти светлых продуктов, серы и т.д.) и конфигурацией НПЗ (наличием углубляющих и облагораживающих процессов, их удельного веса в схеме и т.д.), определяющей структуру и выход товарных продуктов.

Впервые в 1989 г. потребительские свойства нефти нашли свое отражение в дополнениях к ГОСТ 9965 «Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий. Технические условия». В ГОСТ 9965 была введена градация по плотности и содержанию серы в нефти. Градация нефтей по плотности ρ_4^{20} была связана с выходом фракций до 350 °С (А) (потенциал светлых нефтепродуктов) следующей статистической зависимостью:

$$A = 286{,}6 - 273\rho_4^{20}. \qquad (6.2)$$

Были выделены три класса нефти по массовой доле серы (до 0,6; 0,61 ÷ 1,8; более 1,8 %), где каждый из классов подразделялся на три типа по плотности (до 0,860; 0,861 ÷ 0,885; более 0,885 г/см^3).

Для технологически допустимых маршрутов транспортировки нефти различных месторождений по магистральным нефтепроводам АК «Транснефть» указываются классы и типы нефтей.

В соответствии с принятой международной практикой, используемой при торговле нефтью, потребительскую ценность нефти определяют в зависимости от ее плотности и содержания серы.

В России в настоящее время действует механизм оценки добываемой и перекачиваемой нефти, который практически не учитывает ее качество. В связи с этим для учета изменения качества перекачиваемой нефти и решения задачи взаиморасчетов в АК «Транснефть» было предложено использовать систему «Банк качества». «Банк качества», исходя из плотности ρ и содержания серы S в нефти, позволяет определить компенсацию (в долларах) ($C_{к(\rho)}$ и $C_{к(S)}$) за изменение качества 1 т нефти в транспортной системе по следующим формулам:

$$C_{к(\rho)} = 37{,}7/(\rho_1 - \rho_2);\ C_{к(S)} = 3{,}68\ (S_2 - S_1). \qquad (6.3)$$

Величины используемых коэффициентов были приняты на основании имеющегося опыта. Естественно, что значение удельной стоимости показателя качества (или коэффициента, учитывающего влияние показателя качества на стоимость нефти) исключительно важно, поскольку именно от этого коэффициента зависит величина компенсации за снижение (повышение) качества нефти в трубопроводной системе.

При расчете компенсации за качество нефти было бы целесообразно производить учет нефти не в весовых, а в объемных единицах.

Рассмотрим подход, когда для оценки потребительской ценности нефти учитывается более широкий набор факторов, таких, как подробная характеристика качества перерабатываемой нефти, технологическая конфигурация НПЗ, на котором эта нефть перерабатывается, а также ассортимент, качество и объемы реализации вырабатываемых продуктов.

Фирмой «Bonner & Moore» (США) дается сравнительная информация по текущим ценам на нефти, а также расчетная величина «ценности» («refining value») тех же нефтей, полученная с помощью модели усредненного НПЗ Северо-Западного региона Европы.

Агентство биржевой информации «Platt's» с 1996 г. для оценки качества нефти рассчитывает выход основных нефтепродуктов в объемных долях с использованием системы моделирования RPMS. Эти данные определяют для «простого» НПЗ без углубляющих процессов, а также для «сложного» НПЗ, имеющего в своем составе указанные процессы (каталитический крекинг), для различных регионов. Чем больше получается из нефти ценных светлых продуктов, тем выше качество нефти.

Для использования методики с учетом условий России была разработана компьютерная модель НПЗ, характерного для Центрального региона России. Модель представляет собой как бы обобщенную модель нескольких НПЗ, действующих в этом регионе.

Кратко этот обобщенный завод можно охарактеризовать как НПЗ топливно-масляного профиля, включающий такие основные технологические процессы, как атмосферно-вакуумная перегонка нефти, риформинг прямогонных бензиновых фракций, гидроочистка средних дистиллятов, процессы по производству высокооктановых компонентов бензина, такие, как алкилирование и изомеризация, а также углубляющие процессы — каталитический крекинг и висбрекинг.

Разработанная компьютерная модель содержит подробную информацию о технологической схеме НПЗ, характеристику работы технологических установок, качество и стоимость перерабатываемой сырой нефти и получаемых товарных продуктов, данные о расходе и стоимости энергозатрат и вспомогательных материалов. Ассортимент, качество и объем выпускаемой товарной продукции задаются в модели, исходя из реального положения для Центрального региона РФ.

При решении задачи определяется максимальная маргинальная прибыль («gross margin»), которая рассчитывается на модели Центрального региона с учетом заданных исходных условий, а именно: качества сырья и продуктов, существующих цен, ассортимента продуктов и т.д. Эта прибыль представляет собой разность между стоимостью товарного выпуска и затратами на сырье, энергию и реагенты.

Сравнительная потребительская ценность различных нефтей определяется расчетом на модели НПЗ величины прибыли, получаемой при переработке испытуемых нефтей, характеризующихся различными плотностями и содержанием серы. В качестве испытуемых нефтей ис-

пользовали нефти ряда месторождений Западной Сибири, а в качестве маркерной — российскую экспортную смесь марки URALS. Последняя выбрана в качестве маркерной нефти, поскольку для нее имеются котировки по «Platt's» для двух регионов Европы – Северо-Западная Европа (Амстердам, Роттердам, Антверпен) и Средиземноморье (Генуя).

Сравнительная ценность определяется как разность ценности испытуемой и маркерной нефтей, отнесенная к ценности маркерной нефти. Разность цен нефтей разного качества при изменении общего уровня цен меняется примерно пропорционально цене. Поэтому сравнительная ценность нефти характеризует зависимость ценности от качества нефти.

В результате расчетов на модели был получен ряд значений сравнительной ценности для нефтей с разными свойствами, характеризующихся различными значениями плотностей и содержания серы. Полученные данные были использованы для построения двух регрессионных зависимостей сравнительной ценности от величины плотности и содержания серы. Было найдено, что коэффициент изменения ценности испытуемой нефти при изменении плотности на 0,001 равен 0,24 % от цены маркерной нефти URALS. Найденное значение справедливо для интервала плотностей примерно 0,8300÷0,8700.

Для решения задачи выбора наиболее эффективного варианта реконструкции НПЗ могут быть использованы специализированные моделирующие компьютерные системы, использующие аппарат линейного программирования.

Подобные модели ранее были созданы для ряда российских НПЗ в основном для целей текущего производственного планирования работы предприятия. Диапазон использования этих моделей может быть расширен для решения задач технико-экономического обоснования выбора схемы реконструкции завода или просто оценки технико-экономической эффективности того или иного варианта модернизации.

Компьютерная модель создается обычно для конкретного НПЗ, адекватно описывая его технологическую схему, качество и стоимость потребляемого сырья, ассортимент, качество и стоимость продуктов, затраты энергоресурсов и т.д. Качество перерабатываемой нефти, в конечном итоге определяющее качество и ассортимент продуктов, задается в модели разгонкой по ИТК и свойствами узких нефтяных фракций. Модель использует эту информацию для расчета свойств промежуточных фракций, их смесей и в конечном итоге — свойств товарных нефтепродуктов.

В модель НПЗ закладывается также информация о технологических установках, в том числе ограничения по мощности установок, возможные режимы их работы (например, для АВТ — работа по керосиновому варианту, варианту с зимним топливом и т.д.), отбор и качество продуктов. При этом модель производит расчет затрат на энергоресурсы, катализаторы и реагенты, исходя из цены заложенных в нее затрат на 1 т перерабатываемого сырья и степени загрузки установки.

В модели задается требуемый набор вырабатываемых товарных продуктов, ограничения на их выпуск и качество. Последнее затем рассчитывается на основе свойств компонентов смешения. Задаются также цены на сырье и вырабатываемую продукцию. При решении задачи определяется максимальная величина относительной прибыли (т.е. прибыли без учета условно-постоянных затрат, так называемых «gross margin»), которую может получить предприятие при заданных исходных условиях, т.е. при данном качестве сырья и продуктов, существующих ценах и т.д. Эта прибыль рассчитывается в рублях как разность между стоимостью товарного выпуска и затратами на сырье, энергию и реагенты.

Глава 7
ЭКОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

В настоящее время 90 % мирового потребления энергии приходится на нефть (40 %), газ (25 %) и уголь (25 %). Несмотря на значительную зависимость от ископаемых видов топлива, есть основания полагать, что весьма скоро одним из основных источников энергии будет водород.

На фоне современного экономического и экологического давления нефтеперерабатывающая промышленность должна занять более активную позицию и относиться к решению проблем как к возможности повысить свою конкурентоспособность и пробиться в лидеры развития энергетики. Так, на нефтеперерабатывающих предприятиях можно получать водород посредством газификации ископаемых видов топлива.

7.1. Проблемы повышения экологической безопасности нефтепродуктов

В настоящее время экологические проблемы нефтепереработчики решают по двум основным направлениям:

1) улучшение качества моторных топлив и других нефтепродуктов с целью повышения их экологической безопасности;

2) проведение природоохранных мероприятий непосредственно на технологических установках НПЗ.

Принятый Правительством России технический регламент по качеству нефтепродуктов позволит нефтепереработчикам более эффективно заниматься модернизацией НПЗ.

По этому регламенту Россия выйдет к 2014 г. на основные показатели по качеству бензина и дизельного топлива, соответствующие нынешним европейским требованиям. В табл. 7.1 и 7.4 представлены основные требования к автобензинам и дизельному топливу стран Европейского экономического сообщества. Жесткие нормы приняты прежде всего по содержанию серы, ароматических углеводородов для обоих топлив, а для бензина дополнительно по содержанию бензола и олефинов. В США эти требования были приняты несколько ранее (в середи-

не 90-х гг. XX в.), что позволило им в основном провести модернизацию своих НПЗ.

Остановимся на возможностях получения экологически чистого бензина.

Ведущие страны мира (США, страны ЕЭС, Япония) наряду со строительством установок алкилирования, изомеризации, по производству оксигенатов, глубоких гидроочисток занимаются производством альтернативных видов топлива.

Таблица 7.1. Стандарты по содержанию серы в автобензине и дизельном топливе

Регион	Год ввода стандарта		Содержание серы*, ppm	
	Автобензин	Дизельное топливо	в автобензине	в дизтопливе
США (исключая Калифорнию)	2005	2006	30/80	—/15
Калифорния	2003	2006	15/40	—/15
Канада	2005	2007	30/80	—/15
Европейский союз (ЕС)	2005	2000	—/50	—/50

*В числителе дано среднее содержание серы, в знаменателе — максимальное.

Для дизельного топлива ужесточение нормативов коснулось главным образом содержания серы. Согласно новым европейским стандартам содержание серы в дизельном топливе должно быть снижено с 350 до 50 ppm. Следует отметить, что для Западной Европы дизельное топливо играет более важную роль, чем для США. В целом по странам Западной Европы потребление бензина в период до 2010 г. будет увеличиваться на 1,2 % в год, в то время как спрос на дизельное топливо — на 1,8 % в год. Особенно ярко различие проявляется в странах Северо-Западной Европы, где потребление бензина в последние годы снижалось на 0,4 % в год, а спрос на дизельное топливо вырастал на 1,5 % в год. В западноевропейских странах доля дизельных автомобилей среди легковых машин в период до 2010 г. увеличится с 15 до 22 %.

7.2. Разработка новых технологических процессов

Введение новых требований к содержанию серы в моторных топливах привело к появлению новых технологических процессов. В частности, компания «Phillips Petroleum» разработала технологию удаления сернистых соединений из дизельных топлив (процесс Zorb SRT), основанную на применении регенерируемого растворителя, который вступает в реакцию с сернистыми соединениями и удаляет их. Достоинства процесса, по мнению разработчиков, следующие: достижение чрезвычайно низкого содержания серы, почти нулевой расход водорода, протекание реакции при невысоких температуре и давлении, обеспечение

качества продукта по всем показателям, низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

Компанией «Stone and Webster Inc.» и IFP разработаны технологии получения сверхмалосернистых бензинов и дизельного топлива. Речь идет о технологиях сверхглубокого обессеривания бензина ККФ и сверхглубокого обессеривания дизельного топлива. Сверхглубокое обессеривание бензина осуществляется в виде селективного гидрирования бензина ККФ в реакторе, в котором происходят реакции гидрирования диолефинов, изомеризации двойной связи олефинов, конверсии меркаптанов в более тяжелые соединения серы. Сверхглубокое обессеривание газойлей коксования и ККФ, а также продуктов висбрекинга осуществляется в двух вариантах: 1) одноступенчатый процесс высокого давления на никельмолибденовом катализаторе для снижения содержания серы и ароматических углеводородов, а также улучшения цетановых характеристик; 2) двухступенчатый процесс с комбинированными системами, содержащими никельмолибденовый катализатор с примесью благородных металлов для очень глубокого удаления серы.

На основании анализа технологий уменьшения серы в моторных топливах можно сделать следующие выводы:

— норма прибыли в нефтеперерабатывающей промышленности из-за ужесточения экологических требований будет уменьшаться;

— изменятся экономические характеристики установки замедленного коксования;

— все бензины крекинга будут нуждаться в гидрообессеривании до очень низкого содержания серы;

— потребуются новые установки для гидрообессеривания и деароматизации дизельных фракций;

— возрастет разность цен на малосернистую и высокосернистую нефть;

— повысится потребность в водороде.

В США (в основном) и ряде других стран (частично) для улучшения экологических характеристик автобензина и получения реформулированного бензина добавляют кислородсодержащие соединения (оксигенаты). Эту роль могут выполнять этиловый спирт (этанол) и ряд сложных эфиров.

Повышение экологической чистоты технологической схемы переработки углеводородного сырья связано прежде всего с недопустимостью выбросов любых загрязнителей природной среды как при работе отдельных аппаратов, реакторов и т.д., так и в их взаимосвязи. Наиболее высокому уровню такого повышения отвечают *безотходные технологии* (отходы производства полностью утилизируются и перерабатываются во вторичные материальные ресурсы).

Безотходное производство предполагает создание оптимальной технологической схемы с замкнутыми материальными и энергетическими

потоками, а производственный цикл организуется таким образом, чтобы все воздушные и водные потоки, содержащие загрязнители, были изолированы от окружающей среды и действовали бы в замкнутом контуре, проходя через специальные системы их утилизации и переработки в товарные формы продукции, не оказывая отрицательного воздействия на среду обитания.

Из-за несовершенства технологий переработки углеводородного сырья, его аппаратурного оформления, низкого уровня инженерных решений нефтеперерабатывающие производства допускают большое количество безвозвратных потерь нефти и нефтепродуктов, которые составляют сотни тысяч тонн в год в расчете на весь объем используемого сырья (нефть и газ).

К основным требованиям при создании безотходного нефтеперерабатывающего производства следует отнести:

1) комплексный подход к использованию углеводородного сырья (наряду с основными технологическими операциями обеспечения извлечения полезных, ненужных основному производству веществ с последующей их переработкой в товарную продукцию без нарушения санитарно-гигиенических требований);

2) системный анализ технологических процессов переработки нефти и газа, включающий четкую формулировку технологических целей (задач) и путей их достижения, критерии эффективности решения задач каждой стадии и в целом всей технологической схемы с одновременным учетом требований технологии, экономики и экологии (в комплексе всех объектов биосферы – водных ресурсов, атмосферы и почвы).

Вследствие создания высокоинтенсивных технологических процессов по переработке нефти и газа, а также установок большой единичной мощности возникли принципиально новые экологические требования как к созданию этих производств, так и к их размещению, а именно:

1) обеспечение высокой степени надежности функционирования во избежание аварийных выбросов вредных веществ в окружающую среду;

2) организация оптимальной работы каждого аппарата, системы и

При этом в связи с применением энерготехнологических систем существенно возросли сложность и жесткость связей между аппаратами, что обусловливает наличие высокого уровня надежности и устойчивости работы каждой реакционной системы и всего комплекса в целом с целью снижения вероятности аварийных остановок производства и осуществления технологического процесса в высокоэффективном оптимальном режиме без выбросов вредных веществ в окружающую среду.

7.3. Методы индексной оценки уровня загрязнения природной среды

Улучшение экологического состояния НПЗ существенно зависит от реализации мер по переводу установок на мало- или безотходные технологии. В настоящее время для сравнения существующих и вновь внедряемых процессов пользуются коэффициентом ресурсосбережения (безотходности) K, который рассчитывается на основе данных материального баланса с учетом образования отходов, потерь и выбросов в окружающую среду на единицу готовой продукции. Тем не менее используемый коэффициент безотходности не отражает такого важного фактора, как воздействие на окружающую среду. Поэтому на практике применяются различные методы индексной оценки уровня загрязнения природной среды, например индекс загрязнения атмосферы (ИЗА), позволяющий нормировать любой загрязнитель по одному веществу с известной степенью воздействия на окружающую среду. В качестве такого вещества для атмосферы выбран сернистый ангидрид (диоксид серы, SO_2):

$$\text{ИЗА} = \frac{M_i}{\text{ПДК}_i} \cdot \text{ПДК}_{SO_2}, \qquad (7.1)$$

где M_i — масса выбросов i-го загрязнителя; ПДК_i — предельно допустимая концентрация i-го загрязнителя.

Этот метод нашел широкое применение для оценки и прогнозирования уровня загрязнения атмосферы с различными модификациями расчетной формулы, в которой учитывался класс опасности веществ поправочным коэффициентом (α), и получил развитие в нормативно-методической документации по охране атмосферного воздуха.

На основании изложенного выше был разработан комплексный индекс загрязнения природной среды (ИЗПС). Поскольку эксплуатация любого производства (технологическая установка или завод в целом) связана с загрязнением как атмосферы, так и водных объектов, ИЗПС содержит две составляющие — $\text{ИЗПС}_\text{А}$ (индекс загрязнения атмосфе-

ры) и $ИЗПС_В$ (индекс загрязнения водной среды):

$$ИЗПС = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{(M_{iA}/ПДК_{iA})^{\alpha}}{G}\right]\cdot\left(ПДК_{SO_2(A)}\right)^{\alpha}\cdot 10^3 + \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{(M_{iB}/ПДК_{iB})^{\alpha}}{G}\right]\cdot\left(ПДК_{NH_3(B)}\right)^{\alpha}\cdot 10^5, \quad (7.2)$$

где M_{iA} и M_{iB} — масса выбросов i-го загрязнителя в атмосферу и водную среду т/г; $ПДК_{iA}$ и $ПДК_{iB}$ — предельно допустимые концентрации i-х загрязнителей в атмосфере (мг/м^3) и водной среде (мг/л); α — поправочный коэффициент (для веществ первого класса опасности равен 1,7, второго — 1,3, третьего — 1,0 и четвертого — 0,9); G — мощность производства по сырью, т/г; $ПДК_{SO_2(A)}$ и $ПДК_{NH_3(B)}$ — предельно допустимые концентрации веществ нормирования в атмосфере (мг/м^3) и водной среде (мг/л).

Переход к удельным величинам (отношение $ИЗПС_А$ и $ИЗПС_В$ к мощности производства по сырью) позволяет проводить сравнительную оценку производств разной мощности.

С учетом разной степени воздействия на природные объекты одних и тех же загрязнителей в воздушной и водной среде обе составляющие ($ИЗПС_А$ и $ИЗПС_В$) расчетного уравнения приведены к одномасштабным величинам. Результаты расчета ИЗПС для ряда производств конкретного НПЗ приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Расчетные индексы загрязнения природной среды производствами НПЗ

Наименование установки	$ИЗПС_А$	$ИЗПС_В$	ИЗПС
ЭЛОУ-АВТ-2	8,49	2,92	11,41
ЭЛОУ-АВТ-6	7,68	2,25	9,93
Уст. битумная (с окислит. колонной)	20,48	8,61	29,09
Уст. термического крекинга	13,21	5,72	18,93
Уст. производства элементарной серы	18,11	2,31	20,42
Б24-5 (гидроочистка)	0,64	1,94	2,58
ДТ24-7 (гидроочистка)	5,44	1,00	6,44
Г-43-107 (каталит. крекинг)	12,15	4,02	16,17
Л-24-300	10,22	5,10	15,32
Л-35-5	7,40	8,30	15,70
КУ-2 (висбрекинг)	8,08	2,07	10,78
В-20 (производство H_2)	6,91	0,62	7,53
По заводу в целом	17,76	5,87	23,63

Уровень загрязнения природной среды существенно зависит от объема производства и применяемой технологии. Наименьшее загрязнение дают первичные процессы прямой перегонки, наибольшее — процессы переработки тяжелых нефтяных остатков. Каталитические

процессы занимают промежуточное положение. Для сравнения приведем индексы загрязнения ПС рядом установок еще одного российского НПЗ: 10,9 — для АВТ-1, 20,0 — для битумной с окислительной колонной, 19,36 — для каткрекинга Г-43-102, 11,31 — для УЗК, 21,73 — для термического крекинга, 18,23 — для риформинга Л-35-11/1000 и 27,12 — по заводу в целом.

Приравняв концентрацию всех загрязняющих веществ в выбросах рассматриваемого производства равными $ПДК_{МР}$ (для атмосферы) и ПДК (для водоемов рыбохозяйственного водопользования), получим пороговые значения $ИЗПС_А$ и $ИЗПС_В$, ниже которых производство можно рассматривать как экологически безопасное.

7.4. Защита атмосферы

Вмешательство человека в естественный круговорот веществ в природе привело к тому, что 95 % выбросов искусственных загрязнителей в атмосферу приходится на Северное полушарие Земли. Образующиеся в атмосфере тонкие дисперсные системы из твердой, жидкой и газообразных фаз обладают высокой устойчивостью, что определяет сложность их разрушения для разделения и выделения компонентов и дальность переноса.

Среди загрязнений воздушной среды выбросами НПЗ (сероводород, сернистый газ, оксиды азота, оксид углерода, углеводороды и другие токсичные вещества) основными являются углеводороды и сернистый газ. Степень загрязнения воздушной среды зависит от применяемой техники и технологии, а также от масштабов переработки нефти.

Безвозвратные потери нефти из нефтепродуктов по различным источникам на заводах с глубокой переработкой нефти составляют, %:

1) 63 — потери углеводородов (включая сернистые соединения) за счет испарения, в том числе:

40 — из резервуаров и емкостей для хранения нефти и нефтепродуктов (открытого типа с шатровой крышей);

19 — с поверхности сточной жидкости в нефтеловушках и различных прудах, с сооружений биологической очистки сточных вод, включая испарение из канализационных колодцев и открытых градирен;

1,3 — при наливе в цистерны и при других товарных операциях (на эстакадах открытого типа);

2,7 — прочие источники испарения, утечки через неплотности, пропуски через клапаны и воздушники на аппаратах, не подключенных к факельной линии, и др.;

2) 17 — потери на факелах (при отсутствии газгольдеров для улавливания факельного газа);

3) 19 — потери при сжигании кокса с катализаторов, от разливов и утечек в грунт, с газами разложения на АВТ и битумных установках со шламами, глинами и т.д.;

4) 1 — потери со сточными водами (до биологической очистки при содержании в них 75 мг/л нефтепродуктов).

Известно, что на предприятиях отрасли улавливается около 46,2 % от общего количества выбросов со всех стационарных источников выделения вредных веществ, причем количество утилизируемых вредных веществ составляет 56,7 % (от улавливаемых). На рис. 7.1 представлены основные загрязнители атмосферы НПЗ и источники загрязнения.

Самый большой источник загрязнения атмосферы углеводородами — обычные заводские резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов. Общая емкость их на типовом заводе составляет до 500 тыс. $м^3$ и более.

Резервуары снабжены дыхательными клапанами, которые открываются при небольшом избыточном давлении паров нефтепродукта или вакуума в резервуаре. Попадание в атмосферу углеводородов из резервуаров через установленные клапаны, открытые люки и возможные неплотности в кровле резервуара происходит при их «большом и малом дыхании».

Под «большим дыханием» понимают периоды наполнения или опорожнения резервуара, когда газовоздушная смесь над продуктом вытесняется при наполнении или поступающий в резервуар воздух на-

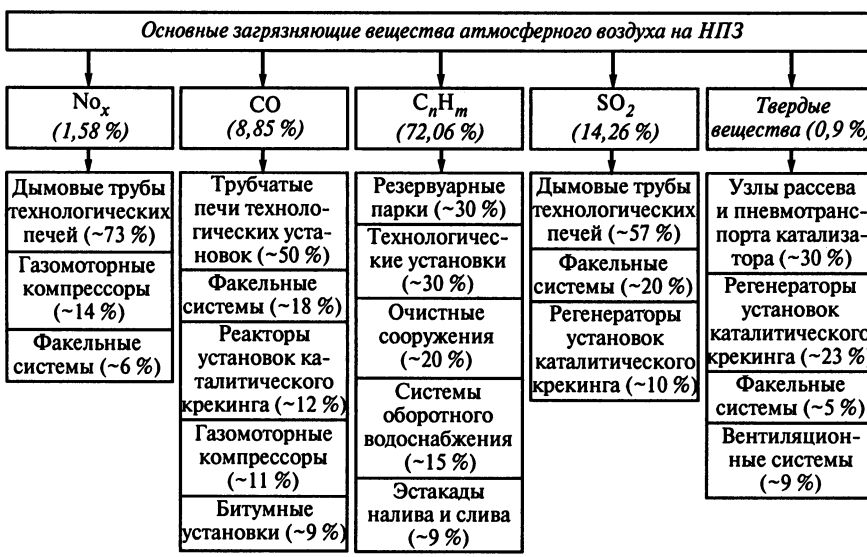


Рис. 7.1. Основные загрязнители атмосферы НПЗ и соответствующие им источники загрязнения

сыщается парами продукта при его опорожнении. Под «малым дыханием» подразумевают тот же процесс, происходящий в результате ежесуточного изменения температуры окружающего воздуха и продукта в резервуаре.

При достижении давления, превышающего величину, необходимую для подъема дыхательного клапана, часть газовоздушной смеси выпускается в атмосферу, при снижении — в резервуар поступает воздух.

На некоторых НПЗ для снижения потерь продуктов при «дыхании резервуаров» под монтажный патрубок дыхательного клапана подвешивают диск-отражатель, который препятствует входу струи воздуха через клапан в резервуар. В результате более насыщенные слои газового пространства над поверхностью продукта не перемешиваются входящим воздухом, что уменьшает концентрацию паров углеводородов в газовоздушной среде, вытесняемой в атмосферу при заполнении резервуара.

При наличии на крыше резервуара коррозионных отверстий и незакрытых люков (замерного или смотрового), при отсутствии диафрагмы в патрубках паротушения и при других нарушениях более тяжелая газовоздушная смесь выходит через отверстия, расположенные ниже, а воздух поступает через верхние отверстия, т.е. наблюдается вентиляция резервуара. В безветренную погоду она невелика, а при сильном ветре может значительно возрасти.

Кроме указанных потерь нефтепродуктов и загазованности атмосферы углеводородами имеют место и потери от так называемого обратного выдоха (или насыщения парами продукта газового пространства), что наблюдается в том случае, когда в защищенный или откачанный до «мертвого» остатка резервуар закачивается продукт с более высокой температурой, чем температура остатка в резервуаре. Последний испаряется, насыщая находящийся в резервуаре воздух. При насыщении газового пространства парами нефтепродукта газовоздушная смесь вытесняется в атмосферу. Чем выше температура поступающего продукта и давление его паров, тем больше величина потерь.

Таким образом, общие потери нефтепродуктов из резервуаров при нормальной эксплуатации распределяются следующим образом: 80 % от «больших дыханий» резервуаров и 20 % от «малых дыханий», вентиляции газового пространства и «обратного выдоха» резервуаров.

По технологическим нормам США резервуары – хранилища жидких нефтепродуктов в зависимости от давления паров жидкости $P_ж$ должны быть оборудованы:

— защитным вентиляционным клапаном ($P_ж < 100$ кПа);

— плавающей крышей (100 кПа $< P_ж <$ 760 кПа);

— системой рекуперации паров ($P_ж > 760$ кПа).

После анализа существующих способов сокращения загрязнения атмосферы при хранении нефтей и нефтепродуктов можно выделить основные из них.

1. Обеспечение поступлений на завод сырой нефти с давлением насыщенных паров и содержанием минеральных солей, отвечающим утвержденному в нашей стране ГОСТу.

2. Обеспечение хорошей стабилизации вырабатываемых на заводах бензиновых компонентов и других легких фракций, направляемых для хранения в резервуары. Причинами неудовлетворительной работы системы стабилизации бензиновых компонентов могут быть: низкое давление в стабилизаторах и недостаточное число фракционирующих тарелок, малый диаметр аппарата, низкая температура нагрева продукта, частые нарушения технологического режима работы и т.д.

3. Охлаждение светлых продуктов, направляемых в резервуары для хранения, до минимально возможной температуры, для чего необходимо сооружать дополнительные концевые холодильники.

4. Замена резервуаров с шатровой крышей на резервуары с плавающими крышами, понтонами или резервуары, работающие при избыточном давлении. В резервуаре с плавающей крышей нет газового пространства над продуктом, т.е. исключены потери от «дыханий». Резервуары подобных конструкций могут быть большой емкости, что дает значительную экономию капитальных затрат на их сооружение и дополнительно сокращает потери продукта при «малых дыханиях».

5. Оборудование действующих резервуарных парков специальными системами улавливания испаряющихся из резервуаров паров нефтепродуктов. Системы улавливания состоят из уравнительных трубопроводов, отходящих от каждого резервуара, и общего коллектора, соединенного с газосборником.

Значительным источником загрязнения атмосферы на заводах служат открытые ловушки, различные пруды, биологические очистные сооружения, градирни и колодцы заводской канализации, в которых испаряются углеводороды, сернистые соединения и другие летучие вещества с поверхности сточной жидкости.

Так, на одном из типичных российских НПЗ концентрация легких углеводородов в канализационных колодцах, над ловушками и нефтеотделителями достигает 3,3 мг/л и сероводорода 0,3 мг/л, т.е. выше допустимой нормы по углеводородам в 10 раз и по сероводороду в 30 раз.

До настоящего времени на заводах этим источникам загрязнения атмосферы уделялось недостаточное внимание, как, впрочем, и утилизации их содержимого.

Открытые поверхности очистных сооружений (песколовок, нефтеловушек, прудов дополнительного отстоя, кварцевых фильтров, аэротенков I и II ступени, вторичных и третичных отстойников после аэротенков, прудов-накопителей) — источники загрязнения атмосферного воздуха и окружающей территории продуктами нефтепереработки. Валовые газовыделения с открытой поверхности этих объектов представлены в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Газовыделение с поверхностей очистных сооружений

Источник газовыделения	Средние концентрации газов в потоках воздуха, мг/м³		Валовые газовыделения, г/ч	
	углеводородов	сероводорода	углеводородов	сероводорода
Песколовки	314	0,153	10600	103,3
Приемный колодец нефтеловушки	2204	0,306	6470	0,9
Нефтеловушки	582	0,302	50700	26,7
Приемный резервуар нефтеловушки	221	0,306	398	0,55
Пруды дополнительного отстоя	1800	0,203	135700	7,35
Кварцевые фильтры	990,5	0,510	28600	14,7

Нефтепродукты, поступающие с оборотной водой, в основном испаряются в воздух. Например, в градирнях НПЗ удаляется с воздухом через вентиляторы 286 кг/ч, или 2500 т/год, углеводородов. Сточные воды, отходящие от барометрических конденсаторов, сбросы охлаждающей воды из конденсаторов смешения паров, образующихся при охлаждении кокса на установках замедленного коксования, и другие отходы являются источником загрязнения атмосферы сероводородом.

Для снижения выбросов из очистных сооружений необходимо уменьшить расход сточных вод в результате использования системы оборотного водоснабжения и аппаратов воздушного охлаждения, а также заменить нефтеловушки открытого типа закрытыми, полностью или частично герметизированными.

Значительное загрязнение атмосферы углеводородами на заводах происходит также при заполнении товарными нефтепродуктами железнодорожных цистерн и танкеров на наливных эстакадах и причалах.

Радикальная мера уменьшения выбросов факельных систем — прекращение сжигания газов на факелах. Для этого необходимо тщательно регулировать технологические процессы и создавать резервные емкости для сбора факельного газа с целью его последующей переработки или сжигания в котлах ТЭЦ и технологических установок.

Существенный вклад в загрязнение атмосферы вносят технологические установки. Целесообразно различать организованные и неорганизованные выбросы загрязняющих веществ. К неорганизованным выбросам технологических установок относят выделения вредных веществ через неплотности в арматуре и во фланцевых соединениях, образующиеся вследствие быстрого разрушения прокладочных материалов, пропуски сальниковых устройств, предохранительных клапанов пробоотборных кранов и открытых постоянно действующих дренажей.

Уменьшение неорганизованных выбросов достигается следующими способами:

— герметизацией технологического оборудования и коммуникаций;

— кольцеванием продувочных линий и воздушников и последующей утилизацией выбросов;

— заменой открытых дренажей емкостей и аппаратов закрытыми с дренированием в емкости.

Для уменьшения сбросов через предохранительные клапаны на каждом аппарате следует устанавливать контрольные клапаны со сбросом в закрытую систему при повышении технологического давления на 15 % и аварийные клапаны со сбросом в атмосферу через сепаратор при повышении давления на 20 %.

Выброс углеводородов и сероводорода происходит на атмосферно-вакуумных и вакуумных устновках НПЗ на последней ступени пароэжекторного агрегата неконденсированных газов. При наличии на НПЗ установок каталитического крекинга вакуумного газойля потери нефти и нефтепродуктов с выжигаемым коксом при регенерации катализатора составляют 5,0—6,5 % от перерабатываемого сырья. При мощности завода 12 млн т/год и выходе вакуумного газойля 10 % от нефти потери составляют 0,6 % от переработанной нефти.

Технологические конденсаты после атмосферных и атмосферно-вакуумных установок и установок каталитического крекинга являются источником загрязнения атмосферного воздуха сероводородом.

Основные источники загрязнения атмосферного воздуха оксидом углерода на НПЗ — трубчатые печи технологических установок, выбросы которых составляют 50 % от объема общих выбросов, реакторы каталитических крекингов (12 %), выхлопы газовых компрессоров (11 %), битумные установки (9 %) и факелы (18 %).

Оборудование установок гидроформинга и депарафинизации — источник загрязнения атмосферы бензолом и другими ароматическими углеводородами, оборудование селективной очистки масел загрязняет фенолом, а холодильных отделений установок алкилирования и депарафинизации — аммиаком, оборудование термического крекинга — непредельными углеводородами.

Для общего представления о количествах выбросов в табл. 7.4 представлены данные о выделении в атмосферу вредных веществ на обычном НПЗ.

С ростом доли тяжелого и остаточного сырья в общем объеме сырья каталитического крекинга, а также с ужесточением экологических требований актуальность проблемы сокращения вредных выбросов в атмосферу на этих установках возрастает. Одним из наиболее рациональных и перспективных способов совершенствования процесса регенерации считается регулируемое окисление CO и связывание SO_2 в объеме регенератора с помощью специальных катализаторов.

В качестве носителя использовали промышленный микросферический оксид алюминия (МОА), полученный методом переосаждения, и технический глинозем (Г-00), прокаленный при температуре выше 100 °С.

Таблица 7.4. Концентрация вредных веществ в газовых выбросах нефтеперерабатывающего завода

Вредные вещества	Концентрация*, мг/м³
Углеводороды (сумма)	30,5 / 8,3—201,0
Непредельные углеводороды	11,9 / 2,5—130,1
Сероводород	0,03 / 0,002—0,9
Диоксид серы	0,67 / 0,01—9,5
Оксид углерода	14,9 / 0,8—54,0
Фенол	0,45 / 0,01—15,8
Бензол	0,08 / 0,001—0,34
Жирные кислоты (в пересчете на уксусную кислоту)	2,3 / 0,7—7,5

* В числителе — средние, а в знаменателе — минимальные и максимальные концентрации вредных веществ (мг/м³).

Показано, что применение катализатора ПС-17 для связывания оксидов серы в сочетании с катализатором К0-9М для окисления оксида углерода обеспечивает значительное сокращение выбросов в атмосферу, а следовательно, улучшение экологической обстановки.

Кроме того, из сырья с 0,4—1,5 % серы благодаря увеличению содержания сероводорода в газах крекинга можно дополнительно получить 500—1500 т/год элементной серы или 1,5—3,5 тыс. т/год серной кислоты.

Фирмой «Grace Davison» разработаны добавки к катализатору крекинга — флюид для удовлетворения природоохранных требований, такие металлические добавки обеспечивают:

— достижение соответствия эмиссии SO_2 природоохранным ограничениям;

— полный дожиг CO;

— устранение проблем, связанных с образованием SO_x;

— уменьшение эмиссии NO_x.

Сокращение выбросов диоксида серы, образующегося при сжигании топлива, достигается благодаря следующим мероприятиям:

— переход на низкосернистое топливо (природный газ, сжиженный природный газ, низкосернистую нефть, низкосернистый уголь);

— использование обессеренных угля и нефти;

— удаление соединений серы из газового потока.

Для уменьшения выбросов оксидов азота в окружающую среду следует в первую очередь модифицировать процесс сжигания топлива, понижая максимальную температуру пламени и ограничивая избыток воздуха. С этой целью используют двухступенчатое сжигание, рециркуляцию дымовых газов, сжигание при пониженном избытке воздуха, переоборудование топки, сжигание в псевдоожиженном слое.

Возможны следующие способы удаления оксидов азота:

— каталитическое восстановление (катализатор — платина, палладий, оксид меди на носителе, оксид никеля на оксиде алюминия и др.);

— абсорбция (водой, растворами щелочей, карбонатов, органических веществ, серной кислотой, расплавами карбонатов щелочных металлов и их гидроксидов);

— адсорбция (активным углем, оксидом марганца, подщелоченными оксидами железа).

Наиболее эффективный подход к сокращению выбросов оксида углерода — предотвращение его образования. С этой целью проектируются форсунки, обеспечивающие хорошее смешение с воздухом, внедряются системы контроля за полнотой сгорания топлива и другие мероприятия. К сожалению, меры, направленные на подавление образования оксида углерода, приводят к повышению концентрации оксидов азота, и наоборот. Поэтому каждый тип устройств для сжигания следует оценивать по выбросам отдельных загрязняющих веществ.

При выделении больших количеств оксида углерода (например, при выжиге кокса на регенераторных установках) его собирают и сжигают в котлах-утилизаторах.

При низких концентрациях CO в выбросе требуется применять устройства для каталитического дожигания. Оксид углерода можно избирательно отделить от других газов посредством промывки специальными растворами, например аммиачным раствором формиата меди.

Газы, содержащие твердые частицы, пропускают через циклон и электрофильтры. Сероводородные выбросы обрабатывают в скруббере раствором гидроксида натрия.

От выбора конструкции горелочного устройства, способа сжигания топлива существенно зависит концентрация вредных веществ в продуктах сгорания. В связи с этим требуется основательно освоить опыт проектирования и эксплуатации печей, и особенно горелок и форсунок. Следует при этом отметить, что эффективность горелочных устройств необходимо оценивать не по величине максимальной теплоотдачи факела, а по соотношению фактических и допустимых теплонапряжений поверхности нагрева. При этом способ расположения горелочных уст-

ройств [фронтальная одноярусная односторонняя, фронтальная одноярусная двухсторонняя, фронтальная многоярусная (4 и 6 ярусов) одно- и двухсторонняя (встречная), угловая и подовая] существенно влияет на уровень образования оксидов азота. Наименьшая концентрация имеет место при подовой компоновке горелок, а наибольшая — при фронтальной многоярусной.

Весьма важно для правильного понимания экологических требований изучить накопленный опыт промышленности, который показывает, что используемые в последнее время на НПЗ газомазутные горелки с акустическим излучателем, ультразвуковые форсунки (УЗФ) позволяют получить значительный экономический и санитарно-гигиенический эффект — снижаются шум и объемы вредных выбросов в атмосферу.

Способ акустического воздействия на факел — также эффективный метод снижения выбросов как продуктов недожига топлива благодаря интенсификации процессов смешения и горения при малых избытках воздуха, так и оксидов азота в продуктах сгорания вследствие сокращения времени пребывания азота и кислорода в зоне высоких температур.

Количество и компонентный состав углеводородов, выбрасываемых в атмосферу при сжигании нефтяного топлива в технологических печах и печах дожига, определяются газохроматографическими методами.

Неорганическая часть выбросов определяется современными отечественными и зарубежными газоаналитическими приборами.

Уменьшить выбросы вредных веществ из трубчатых печей можно рядом технологических приемов: 1) рециркуляцией части продуктов сгорания; 2) двухступенчатым сжиганием топлива; 3) подачей (впрыском) воды или пара в зону горения.

Рециркуляция части продуктов сгорания — дымовые газы на выходе из печи забираются и подаются снова в топочное пространство через шлицы под горелками, через кольцевой канал вокруг горелок или путем подмешивания газов в воздух перед горелками. Вследствие этого происходит уменьшение температуры в ядре факела, а также снижение концентрации кислорода (т. е. скорости горения), растягивание зоны горения и более эффективное охлаждение этой зоны топочными газами. Следует при этом иметь в виду, что при рециркуляции дымовых газов повышается вероятность появления продуктов химического недожига топлива, что вызывает необходимость нахождения оптимальной степени рециркуляции, которая для разных конструкций печей и горелок (форсунок) составляет 15—20.

Двухступенчатое сжигание топлива — на первой стадии топливо с недостатком воздуха, а на второй — с избытком. В первой стадии при $K < 1$ происходит газификация топлива (при неполном его сгорании), которая связана с понижением температуры и большим отводом теплоты из зоны горения; во второй стадии горения топливо сжигается при $K > 1$, что обусловливает более низкую температуру и соответственно уменьшает образование оксидов азота, серного ангидрида и канцерогенов.

Подача воды или пара в количестве 3—5 % от расхода воздуха в зону горения снижает температурный уровень в топке и позволяет уменьшить содержание оксидов азота в дымовых газах почти в два раза.

Из сказанного ясно, что в целях обеспечения в продуктах сгорания минимального содержания вредных веществ требуется комплексный подход при выборе способов сжигания топлива и их оптимальной комбинации, что позволит сократить выброс вредных веществ в 2—4 раза.

Как показывает практика, потери легких углеводородов велики из-за отсутствия должного соответствия мощностей стадий атмосферной перегонки нефти мощностям стадий глубокой стабилизации бензинов и газоразделения легких и жирных углеводородных газов.

Физико-химические методы переработки углеводородного сырья, особенно каталитические, — источники загрязнения атмосферы также и выбросами пылеобразующих веществ. Например, процессы каталитической переработки нефтяного сырья — источник выбросов катализаторной пыли в атмосферу. Низкая эффективность отделения катализаторной пыли на установках каталитического крекинга приводит также к неоправданно высоким потерям дорогостоящих катализаторов и значительному загрязнению окружающей среды твердыми выбросами. Проблема снижения выбросов катализаторной пыли должна учитываться при разработке проектов установок каталитического крекинга и особенно установок повышенной мощности, работающих на утяжеленных и остаточных видах нефтяного сырья.

Выбор системы пылеочистки должен базироваться на комплексном рассмотрении всего технологического процесса. Предопределенные технологией каталитического крекинга методы снижения расхода катализатора путем его извлечения из контактных газов в аппаратах технологической пылеочистки и принудительного возврата в реакционную систему устанавливают взаимно однозначное соответствие между фракционным составом катализатора в системе, скоростью его уноса из псевдоожиженного слоя, интенсивностью истирания и скоростью потерь массы.

Многофункциональность систем пылеулавливания, а также необходимость удовлетворения различным (часто противоречивым) требованиям технологии значительно усложняют их разработку. Однако традиционно проблему снижения расхода катализатора и выбросов катализаторной пыли в атмосферу с газами регенерации пытались длительное время решать преимущественно только повышением эффективности аппаратов пылеочистки, используя системы с разомкнутым циклом по твердой фазе.

Однако в технологиях с разомкнутым циклом, например при распылительной сушке порошков, пневмотранспорте, фракционный состав твердой фазы, поступающей на пылеочистку, постоянен и не зависит от параметров систем очистки.

В каталитическом крекинге при возврате удаленного катализатора в реакционную систему фракционный состав изменяется во времени.

Степень этого изменения определяется большим количеством факторов, основные из которых:

1) скорость образования в системе фракций менее 40 мкм за счет истирания более крупных;

2) эффективность улавливания легких фракций системами пылеочистки и количество уловленной мелочи, возвращаемой в процесс;

3) фракционный состав и количество катализатора, догружаемого в реакционную систему для компенсации потерь.

На балансовые показатели всего процесса каталитического крекинга и систем пылеулавливания оказывают важное влияние свойства используемого катализатора. Поэтому необходимо при расчете систем пылеулавливания учитывать, что физико-механические характеристики равновесных катализаторов, как правило, существенно отличаются от свежих.

Уровень выбросов вредных веществ в окружающую среду в значительной степени зависит от принятых технологических параметров технологических установок. Так, например, при переработке дистиллятного сырья каталитическим крекингом поддержание высокой средневзвешенной активности катализатора достигается повышенной кратностью его циркуляции. Однако увеличение кратности циркуляции ведет к более интенсивному износу катализатора и выносу большого количества катализаторной пыли в атмосферу.

На современных установках каталитического крекинга обычно применяют двухступенчатые системы циклонов в регенераторе и одноступенчатые — в реакторе. При этом ограничения технологии (например, максимальное содержание легких фракций лимитируется величиной механических примесей в тяжелых продуктах крекинга) требуют вполне определенной эффективности встроенных систем и, естественно, предопределяют уровень потерь катализатора в атмосферу. Однако если этот уровень превышает нормы предельно допустимых выбросов (ПДВ) или допустимую концентрацию катализаторной пыли в приземном слое (ПДК), то возникает необходимость установки дополнительных выносных систем санитарной очистки газов. При этом выносные (дополнительные) системы пылеулавливания могут иметь различные схемы, которые должны отвечать следующим требованиям:

1) обеспечение санитарных требований по уровню предельно допустимых концентраций катализаторной пыли в приземном слое;

2) высокий уровень надежности, низкое гидравлическое сопротивление и малая металлоемкость.

Наибольшее применение в настоящее время нашли выносные схемы, включающие одновременно групповые или батарейные циклоны, электрофильтр, сепараторы тонкой очистки для подготовки газов и рекуперации их кинетической энергии в турбинах. При этом возможны

различные модификации схем тонкой санитарной очистки, сущность которых заключается в повышении эффективности сепарации путем отсоса части газа с уловленной пылью и очистки в отдельном сепараторе газов отсоса перед выбросом их в атмосферу или применения мокрого скруббера взамен мультициклона.

7.5. Защита экологической чистоты гидросферы и литосферы

ЗАЩИТА ГИДРОСФЕРЫ

О значительной экологической нагрузке, оказываемой процессами нефтепереработки на гидросферу, можно судить по данным табл. 7.5.

Таблица 7.5. Укрупненные нормы расхода охлаждающей воды и отведения сточных вод для НПЗ (без ТЭЦ)

НПЗ	Расход воды*, м³/т			Количество сточных вод, выпускаемых в водоем, м³/т		
	оборотной	свежей	потери воды	загрязненных	условно-чистых	всего
Завод топливного профиля:						
с неглубокой схемой переработки нефти	16,8	1,31	0,79	1,12	—	1,12
с глубокой схемой переработки нефти	39,6	1,90	0,76	1,14	—	1,14

* С частичным применением воздушного охлаждения.

Объем и качество потребляемой в технологическом процессе воды и состав отводимых в открытые водоемы сточных вод зависят от технологии производства, вида выпускаемой продукции, уровня технического оснащения предприятия очистными сооружениями и установками.

Особенностью предприятий нефтеперерабатывающей промышленности можно считать образование сточных вод обычно не от изолированных производственных процессов или агрегатов, а как совокупность потоков, собираемых от предприятия в целом. Это приводит к образованию чрезвычайно устойчивых эмульсий и суспензий, что затрудняет их дальнейшую утилизацию. В связи с этим эффективными будут технологические мероприятия, существенно изменяющие не только качественный состав сточных вод, но и их объем. Так, замена при обезвоживании нефти анионоактивных ПАВ на неионогенные в несколько десятков раз снизила концентрацию нефти в сточных водах после установок электрообессоливания. Организацией раздельных канализаци-

онных систем (разделением сетей) удалось возвратить в систему оборотного водоснабжения до 97—98 % воды.

Из перспективных технологических мероприятий следует в первую очередь назвать освоение агрегатов большой мощности и использование в оборотных системах биохимически очищенных сточных вод.

Ниже приведены данные о распределении потоков сточных вод по большим группам технологических установок, % от общего количества сточных вод:

Процессы:	
разделения	42,3
очистки	29,0
вторичные	26,7
Эксплуатация вспомогательных установок и энергосистем	2,0
Всего	100,0

Объем сточных вод (СВ) зависит главным образом от технологической схемы завода, его производственного профиля (на заводах топливного профиля он минимален, топливного профиля с нефтехимией — максимален), производительности, глубины переработки нефти, принятой схемы водоснабжения и канализации, степени вовлечения очищенных СВ в оборот. На современных отечественных НПЗ объем СВ от технологических установок составляет 50—65 %, остальные – от общезаводского хозяйства.

Большое число групп СВ привело к необходимости разделения их на две основные системы канализации. В каждую систему направляются СВ, близкие по составу.

Первая система канализации предназначена для отведения и очистки нейтральных производственно-ливневых СВ, загрязненных в основном нефтепродуктами (которые находятся в воде в плавающем, эмульгированном, адсорбированном, растворенном состоянии или отдельным слоем), взвешенными веществами, различными органическими веществами, растворенными в воде. Общее нефтесодержание этих вод не должно превышать 2000 мг/л. На современных НПЗ первой системой канализации отводится 60—70 % образующихся производственных СВ.

Во вторую систему канализации поступают эмульсионные и химически загрязненные СВ, содержащие нефтепродукты, механические примеси, реагенты, соли и другие органические и неорганические вещества (стоки ЭЛОУ, продувочные воды оборотных систем, сернисто-щелочные, подтоварные воды сырьевых парков, солесодержащие стоки продувки котлов-утилизаторов и другие). СВ, составляющие вторую систему канализации, по составу резко отличаются друг от друга, и их смешение в ряде случаев нежелательно из-за различных неприятных побочных явлений.

На современных НПЗ с развитой схемой переработки нефти на ряде технологических установок (например, ЭЛОУ-АВТ, УЗК, гидрокре-

кинг, каталитический крекинг), образуются также высококонцентрированные СВ с содержанием специфических загрязнителей: сероводорода, аммиака, фенолов, сульфидов и др. Такие стоки следует подвергать локальной очистке до норм, установленных для СВ, поступающих на биохимическую очистку.

Кроме того, на НПЗ образуются барометрические воды с установок АВТ, составляющие примерно 30 % общего количества СВ, загрязненные в основном нефтепродуктами и сероводородом. В настоящее время эти СВ выделены в самостоятельную систему (третья система водоснабжения), и после очистки их возвращают в технологический процесс.

Для хозбытовых СВ предусматривают отдельную систему канализации с узлом механической очистки.

Кроме перечисленных СВ на НПЗ образуются поверхностные стоки из дождевых и талых вод, которые обычно загрязнены нефтепродуктами и взвешенными веществами. Эти СВ отводятся в сеть дождевой канализации, после самостоятельного прудонакопителя они поступают на биохимическую очистку.

По сбросам в водоемы нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность занимает второе место среди других отраслей промышленности и является, таким образом, мощным загрязнителем окружающей среды.

В среднем 1 м^3 недостаточно очищенных сточных вод промышленного производства делает непригодными к использованию 10—50 м^3 воды поверхностных источников.

Предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности располагаются обычно вблизи крупных водных бассейнов, но тем не менее значительные объемы потребления воды и ее сбросов вызывают нарушения естественного экологического режима самоочищения природных водоемов. Ситуация многократно усугубляется при высокой концентрации промышленных объектов на ограниченной территории города.

Очистка СВ обеих систем канализации аналогична — это многостадийный процесс, включающий в общем случае механическую, физико-химическую и биологическую обработки. Однако в зависимости от загрязненности СВ отдельные стадии очистки могут быть исключены.

Комплекс сооружений механической и физико-химической очистки состоит из ливнесброса, аварийных амбаров, песколовок, нефтеловушек, прудов дополнительного отстаивания, песчаных фильтров или установок напорной реагентной флотации.

В песколовках задерживаются грубые минеральные примеси и 90—95 % плавающих и крупнодисперсных нефтепродуктов, тяжелые механические примеси, песок.

После песколовок СВ поступают в нефтеловушки, объем которых равен двухчасовому расходу поступающей воды. В нефтеловушках выделяются мелкодиспергированные нефтепродукты и тяжелые взвеси.

Затем СВ направляются в радиальные отстойники для дополнительного отстаивания. Объем отстойников рассчитывают на шестичасовой приток СВ.

При исходной загрязненности СВ по нефтепродуктам 6000—8000 мг/л после нефтеловушек остаточное загрязнение по нефтепродуктам и взвешенным веществам составляет соответственно по первой системе 130—170 и 75—85 мг/л, а по стокам второй системы 170—220 и 90—120 мг/л.

На отечественных заводах за длительный период эксплуатации нефтеловушки и их оборудование физически износились и морально устарели. В настоящее время появились более прогрессивные герметичные нефтеловушки с параллельными пластинами. Опыт эксплуатации последних показывает, что они обеспечивают снижение содержания нефтепродуктов в очищенной воде до более низкого уровня (50—60 мг/л), и это при значительно меньшем (в 4—6 раза) объеме нефтеловушек.

После механической очистки СВ для удаления тонкоэмульгированных нефтепродуктов и тонкодиспергированных взвешенных частиц направляют на физико-химическую очистку – напорную флотацию с реагентной обработкой флокулянтами, которая позволяет обеспечить эффективность очистки по нефтепродуктам 70—80 % при их остаточном содержании не выше 25—35 мг/л. В качестве реагента на отечественных НПЗ до последнего времени в основном применялся сернокислый алюминий, доза которого для большинства флотационных установок составляла 100—150 мг/л.

Собранные на нефтеулавливающих сооружениях нефтепродукты направляют на переработку после удаления из них влаги.

Комплекс сооружений механической и физико-химической очистки не в состоянии обеспечить полное удаление диспергированных и растворенных в воде органических соединений и нефтепродуктов, а также удалить специфический запах последних, и поэтому СВ направляют на биохимическую очистку (один из основных методов обработки СВ как перед их сбросом в водоемы, так и перед повторным использованием в системах оборотного водоснабжения).

Однако следует отметить, что биологическая очистка СВ НПЗ хорошо удаляет органические вещества, наличие и количество которых определяется величиной БПК*, но неэффективна для удаления стойких и токсических органических веществ, определяемых ХПК**. В результате биохимически очищенные СВ имеют высокий показатель ХПК (70—

---

* БПК — биохимическая потребность в кислороде, или количество кислорода, использованного при биохимических процессах окисления органических веществ за определенное время (мг O_2/л H_2O).

** ХПК — химическая потребность в кислороде, или количество кислорода, эквивалентное количеству расходуемого окислителя, необходимого для окисления всех восстановителей, содержащихся в воде (мг O_2/л H_2O).

150 мг O_2/л) и высокую токсичность, из-за чего сброс этих СВ в водоемы требует разбавления в десятки раз. Поэтому для удовлетворения требований, предъявляемых к СВ, сбрасываемые в рыбохозяйственные водоемы, биохимически очищенные СВ подвергают дополнительной очистке в биологических прудах, рассчитываемых на продолжительность пребывания в них воды от нескольких суток до года. На некоторых заводах перед подачей воды в пруд предусматривается двухступенчатая система доочистки: микрофильтр — песчаный фильтр. Микрофильтр служит для выделения хлопьев активного ила, выносимых из отстойников биохимической очистки.

Сорбция или биосорбция — наиболее перспективные процессы доочистки биохимически очищенных СВ от нефти и нефтепродуктов, фенолов и других продуктов, получившие в настоящее время широкое распространение. Эти методы позволяют очищать СВ до любого требуемого уровня содержания нефтепродуктов в очищенной воде, вплоть до уровня ПДК (0,05 мг/л) и без внесения в воду каких-либо вторичных загрязнений.

Анализ работы очистных сооружений НПЗ России показал, что в настоящее время все НПЗ имеют сооружения механической очистки, 79 % — физико-химической, 60 % — биохимической (88 % — с учетом биохимической очистки первой системы) и 48 % — доочистки. Таким образом, несмотря на то что современные экологические разработки и технические достижения в принципе позволяют надежно очищать СВ, не все заводы обеспечены необходимым комплексом очистных сооружений.

Защита водных бассейнов предусматривает как снижение сбросов загрязняющих веществ в водоемы, так и рациональное использование ресурсов воды.

Одно из основных направлений снижения водопотребления — уменьшение водоемкости основных технологических процессов: более глубокая утилизация теплоты, укрупнение и комбинирование процессов, углубляющих нефтепереработку, внедрение воздушного охлаждения, замена нерегенерируемых реагентов регенерируемыми, снижение потребления свежей воды, т.е. дальнейшее развитие водооборотных систем.

В настоящее время производственное водоснабжение в основном осуществляется оборотной водой и подавляющее большинство заводов имеет современные мощные водооборотные системы: более 82 % НПЗ имеют уровень водооборота свыше 90 % и 41 % — более 95 %. На ОАО «Киришинефтеоргсинтез» уровень водооборота достиг 99 %. Такой высокий процент водооборота обусловлен тем, что в качестве подпитки оборотных систем водоснабжения вместо свежей воды используются очищенные стоки первой канализационной системы, ливневые и дренажные воды. На большинстве заводов свежая вода используется главным образом для восполнения потерь воды, ее сбросов с помощью электрообезвоживающих и электрообессоливающих (ЭЛОУ) и некото-

рых других установок, для продувки оборотных систем, а также на технологические нужды отдельных потребителей при недопустимости применения для них оборотной воды или невозможности использования аппаратов воздушного охлаждения.

Удельный расход свежей и оборотной воды на единицу перерабатываемой нефти — один из факторов, характеризующих рациональное использование воды на предприятии. Удельные расходы свежей воды на 1 т перерабатываемой нефти на современных отечественных НПЗ в среднем ниже, чем на аналогичных зарубежных НПЗ, что в первую очередь связано с низкой глубиной переработки нефти.

Удельные расходы ($м^3$/т переработанной нефти) на заводах топливного профиля составляют в среднем: 0,03—0,04 свежей воды; 4—8 оборотной; на НПЗ топливно-масляного профиля аналогично — 0,5—0,7; 10,5—20, а на НПЗ топливно-масляного профиля с нефтехимическими производствами — 0,8—2,4; 24—35.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЫ НЕФТЕШЛАМАМИ И АКТИВНЫМ ИЛОМ

Нефтешламы. В процессе эксплуатации очистных сооружений, систем водоснабжения и канализации образуется значительное количество нефтешлама – одного из самых крупных отходов нефтепереработки. Нефтешлам представляет собой смесь осадков, выпавших в песколовках, нефтеловушках, флотаторах и прудах (буферных и дополнительного отстаивания), пены, собираемой при флотационной очистке, а также осадков систем оборотного водоснабжения и в чашах градирен (табл. 7.6).

Таблица 7.6. Объем задержанных нефтешламов

Сооружение	Объем нефтешлама, % (мас.)*	
	находящегося в сооружении	с учетом разбавления водой при транспортировке
Нефтеловушки	25—30	20—25
Флотаторы	35—45	60—70
Разделочные резервуары ловушечной нефти	12—15	4—6
Пруды дополнительного отстоя	2,5—3,5	2—2,5
Нефтеотделители	8—12	7—8
Градирни	3,5—6,5	3—4

* Проценты от общего количества образующегося нефтешлама.

Из данных табл. 7.6 видно, что основные поставщики шлама — флотаторы и нефтеловушки.

Нефтешлам из очистных сооружений отводят в шламонакопители, представляющие собой специально оборудованные земляные амбары глубиной от 2 до 4 м. Шламонакопители занимают большие площади и

являются одним из основных источников загрязнения атмосферного воздуха. Объем выбросов углеводородов в атмосферу оценивается в 50 кг на 1 м^2 площади шламонакопителя в год. В большинстве случаев из-за недостатка объемов шламонакопителей нефтешлам скапливается в различных емкостях, непосредственно на земле (для чего используют рельефы местности) и непосредственно на очистных сооружениях (что выводит их из строя).

В настоящее время в целом на заводах отрасли России ежегодно накапливается 600 тыс. т нефтешлама, всего накоплено около 5 млн т; из них передается на сторону — 23,5 тыс. т, захороняется и сжигается — 41 тыс. т, а остальное количество накапливается на заводах.

Обводненные нефтешламы при хранении в шламонакопителях разделяются на три слоя:

1) верхний (плавающий) — трудноразделимая эмульсия нефтепродуктов с водой и механическими примесями коллоидных размеров;

2) средний — осветленная вода;

3) донный нефтешлам.

Изменение состава нефтешлама по глубине шламонакопителя представлено на рис. 7.2.

Проблема переработки и использования нефтешламов — одна из наименее разработанных, это относится и к технике их подготовки, и к технологии утилизации.

На НПЗ отрасли ранее использовали следующие методы ликвидации шлама: сжигание, сгущение, частичное вовлечение во вторичную переработку, термическое отслаивание, использование в дорожном строительстве, в производстве керамзита. Сжигание нефтешлама производится на установке с вращающейся барабанной печью, для которой характерен ряд недостатков, в частности разрушение футеровки. Для нормальной работы печи в нее необходимо подавать сгущенный пастообразный нефтешлам совместно с твердыми горючими отходами, для чего необходима реконструкция существующих печей и самой установки сжигания нефтешлама.

В настоящее время основным методом переработки нефтешлама, получившим распространение на заводах, является центробежное разделение на импортных установках. Однако анализ работы этих установок показал, что на

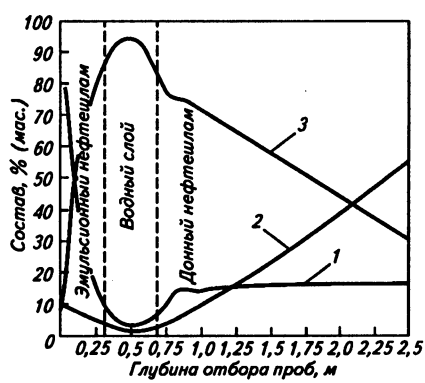


Рис. 7.2. Изменение состава нефтешлама по глубине шламонакопителя:

1 — нефтепродукты; *2* — механические примеси; *3* — вода

центрифугах обрабатывается только верхняя часть нефтешлама (эмульсионная). Образующийся при этом осадок, содержащий до 15 % нефтепродуктов, накапливается на территории завода вместе с донным нефтешламом. Переработанный эмульсионный нефтешлам занимает 12—15 % объема шламонакопителей, остальная часть приходится на сточные воды и донный нефтешлам.

Поэтому разработка и внедрение эффективной и доступной технологии переработки нефтешламов и использование продуктов переработки остается по-прежнему особенно актуальной проблемой.

Характеристика избыточного активного ила. Избыточный активный ил на НПЗ и НХЗ образуется при биологической очистке нефтесодержащих СВ. Выводимый из аэротенков активный ил представляет собой биоценоз, плотно заселенный микроорганизмами, способными адсорбировать на своей поверхности и окислять в присутствии кислорода воздуха органические вещества.

По внешнему виду активный ил представляет собой хлопьевидную массу бурого цвета. Свежий ил имеет хлопья средней величины, вода над илом в состоянии покоя прозрачная. При недостатке кислорода хлопья ила распадаются, вода содержит мелкую неоседающую муть. Показатели качества избыточного активного ила следующие: концентрация ила (по сухому веществу) — 5—7 г/л, зольность — 25—27 %, ХПК — 1,3—1,4 г/г сухого вещества и содержание нефтепродуктов 8—10 % (мас.) на сухое вещество.

Фактическое удельное количество избыточного активного ила на биоочистных сооружениях (БОС) НПЗ в среднем составляет 70 г/м^3 или 3,3 м^3 (при влажности 98 %) на каждые 1000 м^3 очищенных СВ.

На БОС 26 НПЗ России ежегодно образуется около 47,6 тыс. т избыточного активного ила (по сухому веществу) или 2,38 млн м^3 (при влажности 98 %). Всего на БОС НПЗ накоплено около 5,5 млн м^3 избыточного ила и осадка первичных отстойников влажностью от 50 до 98 %. Вопросы их ликвидации или использования практически не решены. Особенно серьезные проблемы, связанные с обработкой, использованием и ликвидацией осадков, возникают на БОС большой производительности — от 100 до 400 тыс. м^3/сут.

Основная стадия обработки активного ила — его обезвоживание, которое применяется для уменьшения влажности, а следовательно, объема ила с целью сокращения затрат на последующее обезвреживание. Перед обезвоживанием, как правило, активный ил уплотняют и стабилизируют. Существуют два метода уплотнения: гравитационный и более интенсивный — флотационный. При гравитационном методе в уплотнителях (в виде вертикальных или радиальных отстойников) для активного избыточного ила характерна высокая остаточная влажность (97—98 %) из-за ухудшения в результате уплотнения его водоотдающих свойств. Флотационный метод уплотнения лишен этого недостатка и обеспечивает повышение концентрации активного ила до 3,5—5,5 % при влажности 94,5—96,5 %.

Под стабилизацией активного избыточного ила подразумевается снижение его способности к загниванию. Наибольшее распространение нашли три способа стабилизации: аэробный, анаэробный и химическая стабилизация.

Обезвоживание активного избыточного ила осуществляют следующими тремя способами.

1. Естественным способом на иловых площадках, где осадок подсушивается в атмосферных условиях и часть влаги дренируется через основание площадки. Данный метод в условиях непрерывного увеличения количества образующихся осадков требует значительных земельных площадей, так как нагрузка на иловые площадки при влажности ила 97 % составляет 1,2—1,5 $м^3/м^2$. Кроме того, при естественном обезвоживании происходит загрязнение атмосферы, поверхностных и подземных вод. Хранение на иловых площадках нецелесообразно, так как при этом происходит дображивание осадка и увеличение его зольности.

2. Аэробно-реагентным кондиционированием с последующим обезвоживанием на иловых площадках. Перед подачей на иловые площадки ил обрабатывается сернокислым железом (доза 15 %) и известью (доза CaO 20 % на сырое вещество). Нагрузка на иловые площадки рекомендуется равной 2—2,4 $м^3/(м^2 \cdot год)$, а влажность обезвоженного ила — 50 %.

3. Механическим обезвоживанием на различных машинах: барабанных вакуум-фильтрах, камерных и рамных фильтрах-прессах, шнековых центрифугах и ленточных фильтрах-прессах. На отечественных НПЗ этот метод обезвоживания не применяется из-за отсутствия необходимого оборудования. В перспективе механическое обезвоживание избыточного активного ила предусматривается на тех НПЗ, где образуется и накоплено большое количество осадков.

Большинство предприятий используют традиционный метод сброса осадков в илошламонакопители или сушку на иловых площадках без предварительного уплотнения и стабилизации, что не удовлетворяет современным требованиям из-за отсутствия свободных земельных площадей, а также с санитарной точки зрения.

За рубежом для обезвоживания осадков в основном применяются центрифуги и ленточные фильтры-прессы с предварительной обработкой высокомолекулярными флокулянтами.

В настоящее время разработаны различные приемы утилизации активного ила: сжигание, использование в сельском хозяйстве в качестве удобрения или корма для животных, применение при рекультивации земель, в качестве добавок в строительные материалы и др.

Как известно, при вводе новых технологических установок первостепенное значение имеют сведения о фактической загрязненности образующихся сточных вод (СВ) от данного объекта, их влияние на эффективность работы очистных сооружений и соответствие концентраций загрязняющих веществ установленным проектным требованиям. Возникает настоятельная необходимость в проведении экологического

обследования комплекса со следующей целью: выявление основных потоков СВ, формирующих их общий сброс с комплекса; определение качественного состава СВ, влияния на работу БОС; установление эффективности работы узла локальной очистки технологических сульфидсодержащих конденсатов; разработка норм сброса загрязняющих веществ, содержащихся в СВ.

Резюмируя вышеизложенное, следует отметить, что углубление переработки нефти сопровождается включением в технологию новых химических веществ, реагентов, катализаторов и т.д., что приводит к интенсивной химизации производства, расширению ассортимента загрязняющих веществ в сторону усиления их токсичности, возникновению ряда новых актуальнейших экологических проблем и необходимости их безотлагательного решения.

В соответствии с современными требованиями к охране окружающей среды, рациональному использованию водных ресурсов и качеству сбрасываемых в водоем СВ основная глобальная задача, стоящая перед нефтепереработчиками, будет заключаться в том, чтобы максимально сократить водопотребление, уменьшить количество загрязненных производственных СВ, повысить эффективность работы очистных сооружений и улучшить качество СВ, сбрасываемых в водоемы, с доведением его до действующих норм ПДС, снизить количество вредных выбросов в атмосферу и почву.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Абросимов А. А.* Экология переработки углеводородных систем/А. А. Абросимов. — М.: Химия, 2002. — 608 с.

2. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти: учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.

3. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти: В 3 ч./П.Г. Баннов. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. — 224 с. (часть I); 2001. — 415 с. (часть II); 2003. — 504 с. (часть III).

4. *Брагинский О.Б.* Мировая нефтепереработка: экологическое измерение / О.Б. Брагинский, Э.Б. Шлихер. — М.: Academia, 2003. — 262 с.

5. *Графические* модели процессов переработки нефти и газа. А.Ю. Абызгильдин [и др.]. — М.: Химия, 2001. — 122 с.

6. *Гуреев А.А.* Автомобильные бензины. Свойства и применение: учеб. пособие для вузов / А.А. Гуреев, В.С. Азев. — М.: Нефть и газ, 1996. — 444 с.

7. *Гуреев А.А.* Топливо для дизелей. Свойства и применение: учеб. пособие для вузов / А.А. Гуреев, В.С. Азев, Г.М. Камфер. — М. : Химия, 1993. — 336 с.

8. *Гюльмисарян Т.Г.* Физико-химические основы технологии переработки нефти / Т.Г. Гюльмисарян, Л.М. Гилязетдинов. — М.: Химия, 1975. — 160 с.

9. *Данилов А.М.* Введение в химмотологию / А.М. Данилов. — М.: Техника; ООО ТУМА ГРУПП, 2003. — 464 с.

10. *Калечиц И.В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив / И.В. Калечиц. — М. : Химия, 1973. — 336 с.

11. *Каминский Э.Ф.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. — М.: Техника, 2001. — 384 с.

12. *Капустин В.М.* Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР / В.М. Капустин, С.Г. Кукес, Т.А. Бертолусини. — М.: Химия, 1995. — 305 с.

13. *Капустин В. М.* Основные каталитические процессы переработки нефти / В. М. Капустин, Е. А. Чернышева. — М.: Калвис, 2006. — 116 с.

14. *Колесников И.М.* Катализ и производство катализаторов / И.М. Колесников. — М.: Техника; ООО ТУМА ГРУПП, 2004. — 400 с.

15. *Крекинг* нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / под ред. С.А. Хаджиева. — М.: Химия, 1982. — 280 с.

16. *Магарил Р.З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учеб. пособие для вузов / Р.З. Магарил. — Л.: Химия, 1985. — 280 с.

17. *Мановян А.К.* Технология переработки природных энергоносителей / А.К. Мановян. — М.: Химия, КолосС, 2004. — 455 с.

18. *Нефедов Б.К.* Катализаторы процессов глубокой переработки нефти / Б.К. Нефедов, Е.Д. Радченко, Р.Р. Алиев. — М.: Химия, 1992. — 272 с.

19. *Обрядчиков С.Н.* Технология нефти: Ч. II / С.Н. Обрядчиков. — М.: Гостоптехиздат, 1952. — 408 с.

20. *Процессы* и аппараты нефтепереработки и нефтехимии / А.И. Скобло [и др.]. — М.: Химия, 2000. — 677 с.

21. *Радченко Б.Д.* Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Б.Д. Радченко, Б.К. Нефедов, Р.Р. Алиев. — М.: Химия, 1987. — 304 с.

22. *Расчеты* основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник / Г.Г. Рабинович [и др.]; под ред. Е.Н. Судакова. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1979. — 568 с.

23. *Сергиенко С.Р.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. — М. : Наука, 1979. — 269 с.

24. *Смидович Е.В.* Технология переработки нефти и газа: Ч. II. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Е.В. Смидович. — М.: Химия, 1980. — 328 с.

25. *Сомов В.Е.* Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий / В.Е. Сомов [и др.]; под ред. В.Е. Сомова. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2002. — 292 с.

26. *Сюняев З.И.* Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев. — М.: Химия, 1990. — 226 с.

27. *Технологические* расчеты установок переработки нефти: учеб. пособие для вузов / М.А. Танатаров [и др.]. — М.: Химия, 1987. — 352 с.

28. *Топлива*, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник / под ред. В.М. Школьникова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Техинформ, 1999. — 596 с.

Учебное издание

Капустин Владимир Михайлович,
Гуреев Алексей Андреевич

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Часть вторая

ДЕСТРУКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Учебное пособие для вузов

Художественный редактор **В. А. Чуракова**
Компьютерная верстка **Н. А. Зубковой**
Компьютерная графика **М. В. Кончаковой**
Корректор **Н. С. Седова**

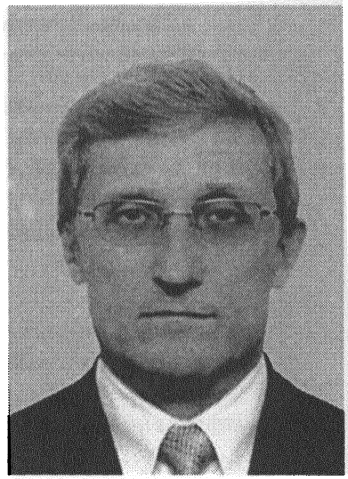
Сдано в набор 31.01.06. Подписано в печать 07.05.07. Формат 70×100 $^{1}/_{16}$.
Бумага офсетная. Гарнитура Ньютон. Печать офсетная. Усл. печ. л. 27,30. Изд. № 064.
Тираж 2100 экз. Заказ 7598.

ООО «Издательство «КолосС», 101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 17.
Почтовый адрес: 129090, Москва, Астраханский пер., д. 8.
Тел. (495) 680-99-86, тел./факс (495) 680-14-63, e-mail: koloss@koloss.ru,
наш сайт: www.koloss.ru

Отпечатано в ОАО ордена «Знак Почета»
«Смоленская областная типография имени В. И. Смирнова»
214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2.

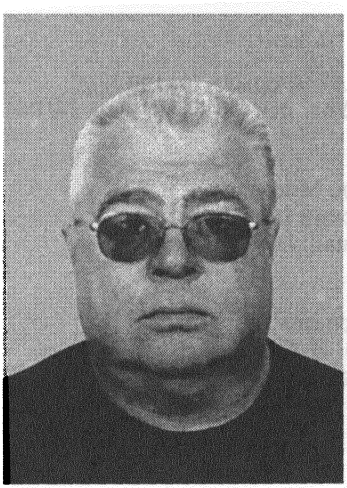
ISBN 978-5-9532-0531-3





Капустин Владимир Михайлович

профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой «Технология переработки нефти» Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина, генеральный директор ОАО «ВНИПИнефть», лауреат премии Правительства РФ 2001 года в области науки и техники. Автор трех монографий и более 150 научно-технических статей, имеет более 70 патентов РФ.



Гуреев Алексей Андреевич

профессор кафедры «Технология переработки нефти» Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина, доктор технических наук, действительный член Российской академии инженерных наук, почетный нефтехимик РФ. Автор трех монографий и более 100 научно-технических статей и учебно-методических изданий, имеет 10 патентов РФ.