Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
Химико-технологический институт

М. А. КОСАРЕВА
С. Г. СТАХЕЕВ
Н. А. ТРЕТЬЯКОВА

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

М. А. Косарева, С. Г. Стахеев, Н. А. Третьякова

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
в качестве учебного пособия для студентов вуза,
обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 «Химическая технология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2022

УДК 665.6(075.8)
ББК 35.514я73-1
К71

Р е ц е н з е н т ы:

кафедра химии и процессов горения Уральского института Государственной противопожарной службы МЧС России (начальник кафедры кандидат химических наук, майор внутренней службы доцент А. В. К о к ш а р о в);

Ю. Л. Ю р ь е в, доктор технических наук (Уральский государственный лесотехнический университет)

Косарева, М. А.

К71 Основные технологии переработки нефтегазового сырья : учебное пособие / М. А. Косарева, С. Г. Стахеев, Н. А. Третьякова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. — 110 с. : ил. — Библиогр.: с. 108. — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3575-6. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3575-6

В учебом пособии приведены основные сведения о добыче и переработке нефтегазового сырья, основных физико-химических процессах, применяемых на современных нефтеперерабатывающих заводах. Обосновывается выбор технических характеристик сырья, необходимых и достаточных для оценки эффективности технологии.

Для студентов бакалавриата, изучающих дисциплину «Химическая технология нефтегазового сырья» в рамках модуля «Технология переработки природных энергоносителей..

УДК 665.6(075.8)
ББК 35.514я73-1

ISBN 978-5-7996-3575-6 © Уральский федеральный университет, 2022

Оглавление

Предисловие 5

Глава 1. Первичная подготовка нефти на промыслах и ее транспортировка 6
1.1. Номенклатура 6
1.2. Этапы подготовки нефти на промыслах 6
1.3. Автоматизированные групповые замерные установки (дегазирование, обезвоживание, обессоливание) 9
1.4. Центральный пункт сбора. Установка комплексной подготовки нефти 15
1.5. Транспортирование нефти с промысла потребителю 18

Глава 2. Методы переработки нефти. Атмосферная и атмосферно-вакуумная перегонка нефти 20
2.1. Классификация методов переработки нефти 20
2.2. Направления переработки 21
2.3. Схемы переработки нефти с использованием процесса ректификации 22
2.3.1. Основы процесса ректификации 22
2.3.2. Атмосферная и атмосферно-вакуумная перегонка 26

Глава 3. Производство масел 30
3.1. Этапы получения масел 30
3.2. Методы очистки 31
3.3. Принципиальные схемы установок 33
3.3.1. Деасфальтизация 33
3.3.2. Селективная очистка 36
3.3.3. Депарафинизация 38

Глава 4. Термические процессы 43
4.1. Термический крекинг и висбрекинг 43
4.2. Коксование 49
4.3. Пиролиз 54
4.4. Получение сажи (технический углерод) и пека 60

Глава 5. Битумные материалы 64
5.1. Показатели свойств битумов 64
5.2. Классификация битумов 66
5.3. Производство нефтяных битумов 67

Глава 6. Каталитический риформинг 76
6.1. Особенности процесса 76

6.2. Катализаторы, химические реакции процесса 78
6.3. Технологическое оформление 80

Глава 7. Гидрогенизационные процессы нефтепереработки 84
7.1. Роль водорода, назначение гидрогенизационных процессов 84
7.2. Каталитические гидрогенизационные процессы 87
7.2.1. Гидроочистка 88
7.2.2. Гидрокрекинг 90
7.3. Некаталитические гидрогенизационные (гидротермические) процессы 92

Глава 8. Каталитическая изомеризация 96
8.1. Технологические факторы 97
8.2. Процессы изомеризации 99
8.3. Классификация и назначение гидрокаталитических процессов 106

Библиографические ссылки 108

ПРЕДИСЛОВИЕ

Первый нефтеперегонный завод (НПЗ) в России был построен в 1745 г. В 1876 г. по методу, разработанному Д. И. Менделеевым, в Балахне впервые в мире было организовано промышленное производство смазочных масел из мазута. Нефтеперерабатывающая промышленность, начинавшаяся с производства одного или нескольких продуктов, развилась до производства многих сотен нефтепродуктов и превратилась в перспективную отрасль промышленности России. В стране в настоящее время работают 37 крупных НПЗ, характеризующихся объемами переработки более 1 млн т в год. Суммарная мощность нефтеперерабатывающих предприятий составляет порядка 328 млн т в год. Обеспечивается переработка примерно половины объема жидких углеводородов, добываемых в стране.

На качество нефтепродуктов и структуру производства большое влияние оказывают как технологическое перевооружение и модернизация оборудования, так и ценовая политика на мировом рынке нефти. Ежегодно ужесточаются нормы по качеству сырья и продуктов переработки углеводородов. В последние десятилетия в отрасли произведены структурные и технологические изменения. Продолжаются реконструкция и ввод новых технологических мощностей в рамках национальной программы модернизации, основной целью которой являются рост производства высокооктановых бензинов, соответствующих стандарту Евро-5 и выше, организация безмазутного производства. В результате глубина переработки в настоящее время составляет более 83 %.

Авторы предлагаемого пособия — преподаватели кафедры химической технологии топлива и промышленной экологии УрФУ. Пособие предназначено для студентов бакалавриата, обучающихся дисциплине «Химическая технология нефтегазового сырья», являющейся составляющей модуля «Переработка нефтегазового сырья». В нем рассматриваются основные вопросы технологии переработки нефти; характеризуется современное состояние развития нефтяного комплекса России и зарубежных стран; даются представления о технологии, об основных физико-химических процессах, применяемых на современных нефтеперерабатывающих предприятиях; обозначены актуальные проблемы повышения качества топлив и масел и углубления переработки нефти.

В пособии восемь глав, которые являются основными при изучении химической технологии нефтегазового сырья.

Глава 1. ПЕРВИЧНАЯ ПОДГОТОВКА НЕФТИ НА ПРОМЫСЛАХ И ЕЕ ТРАНСПОРТИРОВКА

1.1. Номенклатура

В ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» приводятся следующие определения.

Сырая нефть — это жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензин, керосин, дизельное топливо, мазут), смазочных масел, битумов и кокса.

Товарная нефть (*нефть*) — нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

В дальнейшем будем также использовать тривиальные названия или слово «нефть».

1.2. Этапы подготовки нефти на промыслах

Подготовка нефти регламентируется ГОСТом и проводится в несколько этапов:

- удаление растворенных в нефти газов;
- удаление воды;
- удаление солей;
- стабилизация (удаление легких бензиновых фракций, широкой фракции легких углеводородов — ШФЛУ; ШФЛУ — смесь сжиженных углеводородных газов (пропан, бутан) и более тяжелых углеводородов C_5 и выше).

После обезвоживания и обессоливания, когда содержание остаточной воды и солей составляет нормированное значение (табл. 1.1), нефть подвергается стабилизации. Стабилизация — это доведение упругости насыщенных паров до 300 мм рт. ст. согласно нормам ГОСТ Р 51858-2002.

Пластовая (буровая) нефть, получаемая из скважины буровой установки (рис. 1.1), это вязкая дисперсная система. По внешнему виду — маслянистая вязкая жидкость от светло-коричневого до почти черного цвета. В процессе добычи нефти образуется стойкая эмульсия, в основном типа «вода в нефти». Нельзя допускать старения эмульсии, иначе со временем (после 2–5 дней) она плохо разрушается. Вязкость эмульсии типа «вода в нефти» выше, чем неэмульгированной нефти. В пластовой воде растворены чаще всего хлориды натрия, кальция, магния

и другие соли (при этом некоторые соли подвержены гидратации). Содержание солей может достигать до 30 масс. %. По мере добычи обводненность нефти увеличивается. На завершающем этапе эксплуатации нефтяных месторождений содержание воды в нефти достигает 90 %. Пластовая нефть загрязнена меркаптанами, сероводородом (эти соединения, как и соли, вызывают коррозию). В нефти растворены газы, при понижении давления они выделяются. Объем выделившегося газа, по мере понижения давления в системе, возрастает и в несколько десятков раз превышает объем жидкости. Транспортировать такую нефть технически сложно и дорого, поэтому требуется тщательная промысловая подготовка. На практике используют разные схемы подготовки нефти к транспортировке в зависимости от местонахождения промыслов, возможности строительства установок, условий и дальности перевозки, а также содержания газов в нефти.

Таблица 1.1

Характеристика нефтей, поступающих на НПЗ

Состав нефти	Класс нефти		
	I	II	III
Примеси:			
— хлориды, мг/дм^3, не более	100	300	1800
— вода, масс. %, не более	0,5	1,0	1,0
Механические примеси, масс. %, не более	0,05	0,05	0,05

Рис. 1.1. Буровая установка [1, с. 117]

Подготовка нефти на промыслах проводится всеми нефтедобывающими компаниями. Рассмотрим наиболее распространенную схему (рис. 1.2).

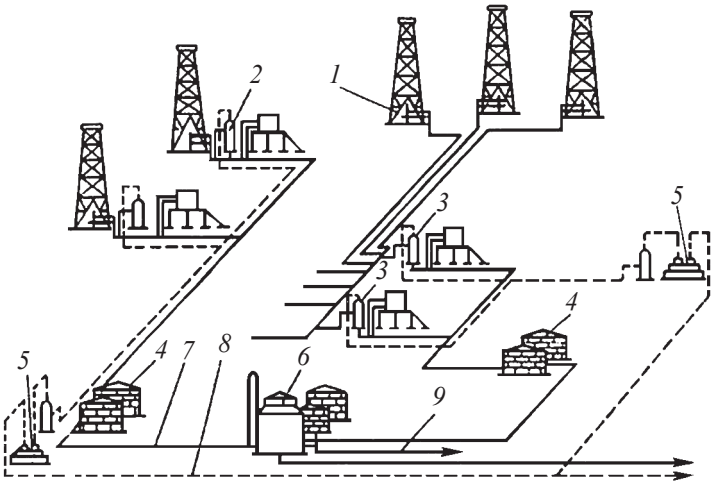


Рис. 1.2. Принципиальная схема промысла [1, с. 158]:

1 — фонтанные и насосные скважины; *2* — индивидуальные установки; *3* — групповые замерные установки (АГЗУ); *4* — сборный парк (ЦПС); *5* — компрессорная установка; *6* — товарный парк и УКПН; *7* — нефтепроводы; *8* — газопроводы; *9* — сброс воды в поглощающие скважины (в систему ППД)

Этапы сбора и подготовки продукции скважин на нефтяном промысле:

- нефтяная скважина;
- автоматизированные групповые замерные установки (АГЗУ);
- дожимная насосная станция (ДНС);
- центральный пункт сбора нефти, газа, воды (ЦПС);
- газокомпрессорная станция;
- резервуарный парк.

Первоначально производится сбор нефти из скважин для переработки на АГЗУ, где удаляют газ и воду с растворенными в ней солями. *Чтобы не потерять газ, растворенный в нефти, не загрязнять окружающую среду, облегчить условия транспортирования, газ выделяют в первую очередь*. Одновременно частично отделяют воду и соли. После АГЗУ нефть с содержанием воды около 10 % поступает по сборному коллектору на центральный пункт сбора (ЦПС), где сосредоточены установки по подготовке нефти (стабилизация, дополнительное обезвоживание и обессоливание до требуемых норм) и очистки удаленной из нефти воды. Комплект данного оборудования — это установка комплексной подготовки нефти (УКПН). С УКПН обезвоженная, обессоленная и стабилизированная нефть после окончательного контроля поступает в резервуары товарной нефти и затем на головную станцию магистральных нефтепроводов (МНП). Рассмотрим схему подготовки нефти на промыслах подробнее.

1.3. Автоматизированные групповые замерные установки (дегазирование, обезвоживание, обессоливание)

Сбор продукции. На нефтяном промысле от каждой скважины по индивидуальному трубопроводу нефть вместе с газом и пластовой водой (т. е. от группы скважин) поступает на автоматизированные групповые замерные установки (АГЗУ).

Дегазация нефти. «Первичная» сепарация на АГЗУ. Отделение газа происходит при уменьшении давления и увеличении температуры за счет диффузии молекул газа и углеводородов в пространство с их меньшими концентрациями. В нефтяном пласте газы растворены в нефти при высоком давлении. На АГЗУ производят первичную сепарацию для выделения газа с дальнейшим направлением отделенного газа по газопроводу на газоперерабатывающий завод (ГПЗ) и для собственных нужд. Также происходит отделение основной массы промысловой (пластовой, буровой) воды с солями и механических примесей. Заметим, что процесс сепарации газа осуществляется на всем пути от скважины до газосепаратора. Приведем упрощенную схему установки для отделения газа и пластовой воды из нефти на автоматизированной групповой замерной установке в виде последовательности процессов (рис. 1.3).

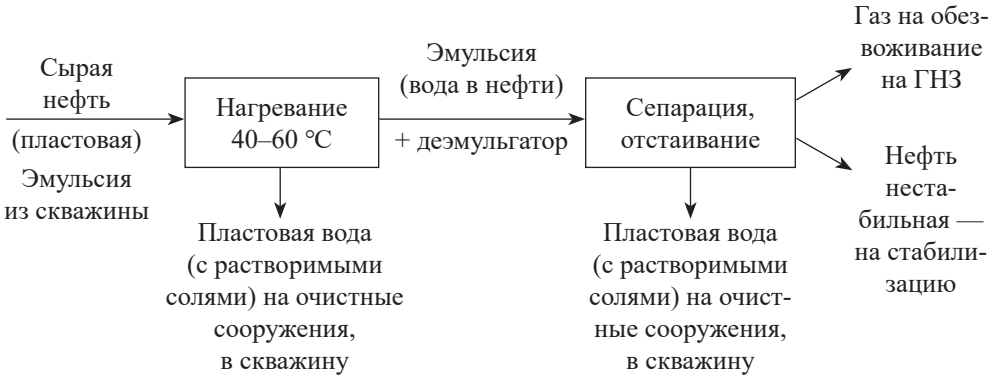


Рис. 1.3. Схема установки для отделения газа и пластовой воды на автоматизированной групповой замерной установке на промысле (первичная сепарация)

Пластовую, сырую нефть нагревают до 40–60 °С для снижения вязкости и частичного отделения воды и далее подают на сепарацию, предварительно смешав нефть с деэмульгатором (например, диссольваном). В сепараторной установке за счет последовательного снижения давления в газосепараторах или в трапах-газосепараторах (сепарация и отстаивание совмещены в одном аппарате) попутный газ отделяется от нефти и водного раствора и направляется на газоперерабатывающий завод (ГПЗ) или закачивается в скважины для поддержания

в них пластового давления. Примерно 50 масс. % попутного газа остается после одноступенчатой сепарации (1-й сепаратор). Эффективнее многоступенчатая сепарация (2–3 сепаратора), при которой в нефти остается до 4 масс. % газа. В трапах-газосепараторах происходит, кроме отделения газа, одновременно отстой нефти от основной массы промысловой воды с растворенными в ней солями под воздействием нагрева и деэмульгатора, при этом нефть и вода разделяются. Нефть с небольшими остатками газа попадает в отстойник (мерник), может быть повторен процесс обезвоживания и обессоливания. Далее нефть подается на центральный сборный пункт.

На рис. 1.4 изображена схема установки для отделения газа от нефти в виде последовательности аппаратов.

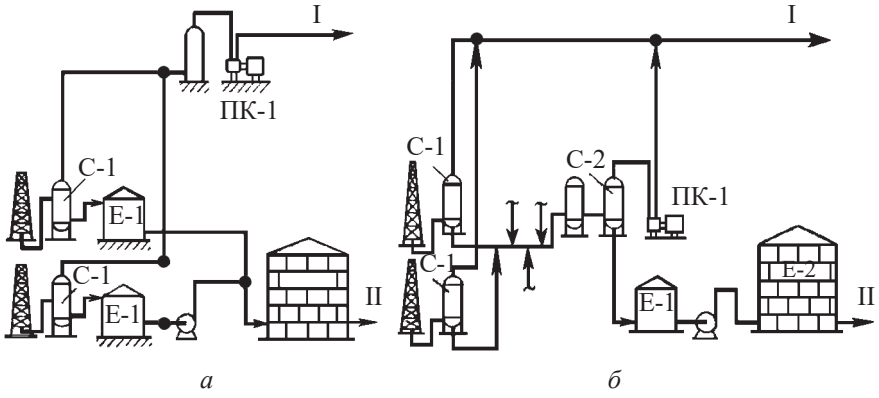


Рис. 1.4. Схема установки для отделения газа от нефти на нефтепромысле с одноступенчатой (*а*) и многоступенчатой (*б*) сепарацией [2]:

I — газ на газобензиновый завод; II — нефть; С – трап-сепаратор; Е — печь; ПК — перекачивающая станция

Методы обезвоживания и обессоливания, используемые на промыслах. Для удаления воды и солей из нефти, но до разных количественных показателей используют одинаковые методы как на промыслах (нормы диктуют условия транспортировки), так и на нефтеперерабатывающих заводах (нормы требуют условия переработки). При обезвоживании разрушают «природную» эмульсию, полученную из пластовой воды и нефти. При обессоливании обезвоженную нефть для удаления солей смешивают с пресной водой, создавая «искусственную» эмульсию, которую затем также разрушают.

Способы разрушения эмульсии:

- механические (фильтрование, обработка ультразвуком);
- термические (подогрев);
- электрические (обработка в электрическом поле);
- химические (обработка деэмульгатором);

• гравитационные;
• центробежные и др.

В качестве деэмульгаторов используют, как правило, неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) на первой ступени. Их подают в нефть на вход сырьевого насоса. Принцип действия деэмульгатора:

1) вытеснение с поверхности глобулы воды природного эмульгатора, стабилизирующего нефтяную эмульсию;

2) химическое растворение адсорбционной пленки природного эмульгатора;

3) образование нестабильных эмульсий нестабильного типа.

Примеси песка и глины из нефти удаляются при помощи фильтрации. С водой из нефти уходит значительное количество солей, но не все. Особенности проведения обезвоживания нефти зависят от изначальной степени обводнения, широко используется гравитация (отстаивание). Упрощенная схема обезвоживания нефти на промыслах приведена на рис. 1.5.

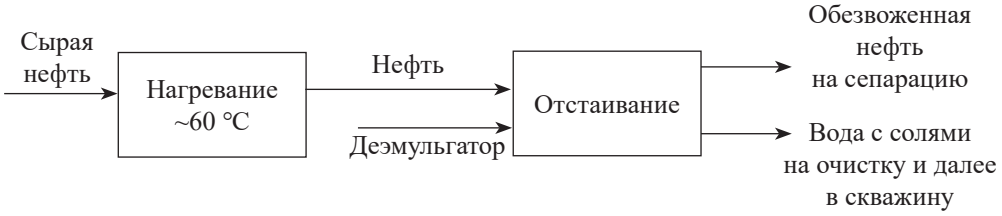


Рис. 1.5. Схема обезвоживания нефти на промыслах

Как известно, процессы удаления из нефти газа и воды протекают одновременно. Рассмотрим основные методы обезвоживания, используемые на промыслах.

Термохимическое обезвоживание при атмосферном давлении. Наиболее простой способ удаления воды из нефти на промыслах заключается в следующем: к подогретой до 60 °С нефти добавляется деэмульгатор, затем нефть поступает в резервуар для отстаивания. При такой обработке нефти возможны большие потери легких нефтепродуктов во время отстаивания в негерметичных резервуарах. Термохимическое отстаивание под давлением позволяет устранить этот недостаток.

Термохимическое отстаивание под давлением. Сырую нефть с деэмульгатором смешивают, насосом прокачивают в термоотстойник через теплообменники парового подогревателя, где нагретая нефть находится 1–3 ч под давлением 0,5 МПа. Через этот теплообменник обезвоженная нефть поступает в резервуар. Отстоявшаяся в резервуаре вода сбрасывается в нефтеловушку. Сточные воды частично возвращаются на прием сырьевого насоса для повторного использования, поскольку содержат деэмульгатор. Отделенную в нефтеловушке нефть подают на обезвоживание. На рис. 1.6 изображена схема термохимического обезвоживания.

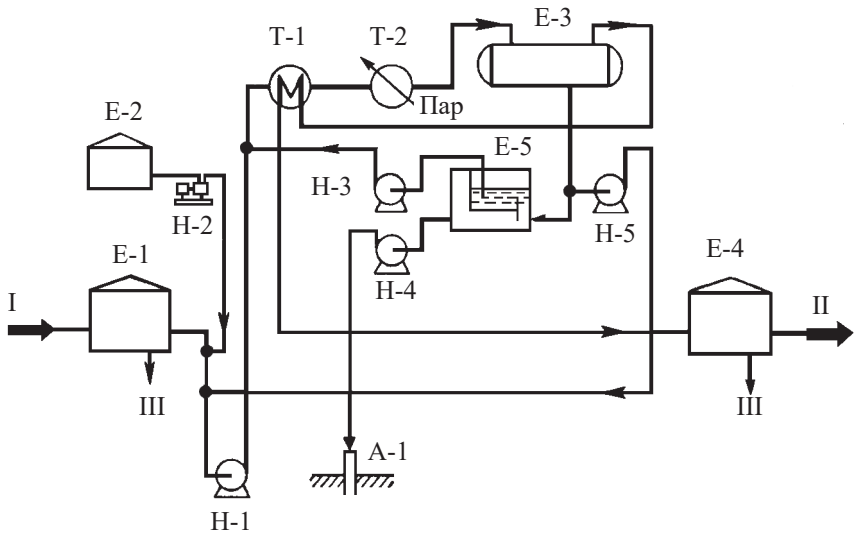


Рис. 1.6. Схема установки термохимического обезвоживания нефти [2, с. 113]:

I — сырая нефть; II — обезвоженная нефть; III — вода

Обессоливание. Схематично процесс обессоливания приведен на рис. 1.7.

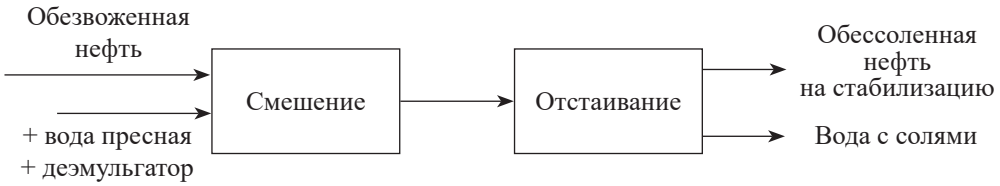


Рис. 1.7. Схема обессоливания нефти на промыслах

Следует заметить, что пресная вода вымывает соли из нефти.

В настоящее время на НПЗ предпочитают использовать электрообезвоживающие и электрообессоливающие установки (ЭЛОУ), которые применяются для глубокого обезвоживания и обессоливания. Однако их начинают эксплуатировать и на промыслах. Планируют в перспективе снизить норму по содержанию воды в нефти всех классов с промыслов до 0,5 %. Такое содержание воды может быть достигнуто только при использовании ЭЛОУ, в которых основной аппарат — электродегидратор. Капли воды под воздействием электрического поля поляризуются, сталкиваются, укрупняются и осаждаются.

Электродегидраторы. Главный аппарат установки ЭЛОУ — электродегидратор. Электродегидратор представляет собой емкость с электродами, куда подводится переменный ток высокого напряжения. В эксплуатации на промысловых и заводских установках ЭЛОУ находятся электродегидраторы различных

конструкций: вертикальные, шаровые и горизонтальные. Недостатком вертикальных электродегидраторов являются низкая производительность, недостаточно высокая температура обессоливания. Для повышения производительности установки ЭЛОУ объединяли в группы до 12 параллельно подключенных аппаратов. Шаровые дегидраторы более производительные, но громоздки и трудоемки в изготовлении. За последние годы получили распространение горизонтальные электродегидраторы (рис. 1.8).

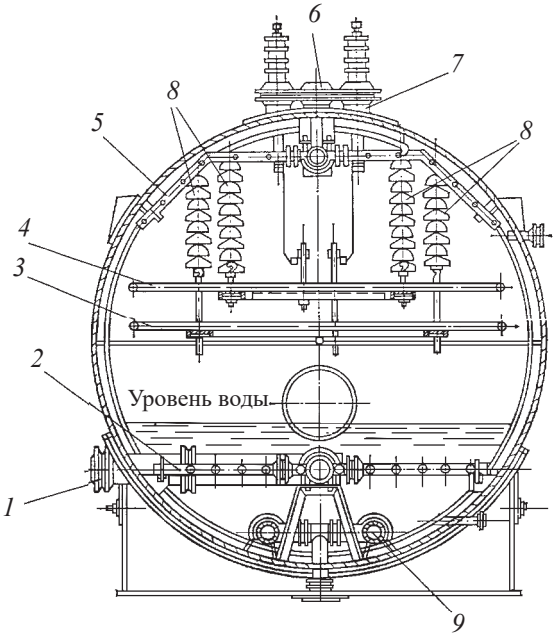


Рис. 1.8. Поперечный разрез горизонтального электродегидратора 1ЭГ160 [3, с. 135]:

1 — штуцер для ввода сырья; *2* — нижний коллектор; *3*, *4* — электрод; *5* — верхний коллектор; *6* — вывод обессоленной нефти; *7* — проходной изолятор; *8* — подвесной изолятор; *9* — вывод отстоявшейся воды

Горизонтальные электродегидраторы имеют диаметр 3–3,4 м и объем 80 и 160 м^3. Повышение расчетного давления и температуры играет большую роль, так как позволяет проводить глубокое обезвоживание и обессоливание трудно-обессоливаемых нефтей. Электроды подвешены горизонтально друг над другом, расстояние между ними 25–40 см. В горизонтальном электродегидраторе крупные частицы воды выпадают из нефти еще до попадания в зону сильного электрического поля, расположенную в межэлектродном пространстве. Горизонтальные электродегидраторы более производительные, чем шаровые, а удельный расход металла примерно на 25 % меньше.

В электродегидраторах используются специальные вертикальные электростатические решетки, которые увеличивают эффективность процесса и требуют меньше электроэнергии.

Температура и давление процесса обессоливания во многом зависят от конструкции аппарата, сырья. Многие нефти хорошо обессоливаются при 70–90 °С. Однако для таких нефтей, как с Ромашкинского месторождения, особенно в случаях, когда они поступают с промыслов плохо подготовленными, необходимо повышать температуру обессоливания до 160 °С. Повышение температуры обессоливания увеличивает электрическую проводимость и силу тока, усложняет условия работы изоляторов.

На ЭЛОУ в нефть равномерно подают в основном неионогенный деэмульгатор, его расход составляет от 5–10 до 50–60 г на 1 т нефти. Удельный расход деэмульгатора (г/т перерабатываемой нефти) должен быть не более 5 при переработке легких нефтей, не более 10 при переработке нефти средней плотности (840–880 кг/м^3) и не более 30 при переработке тяжелых нефтей (880–920 кг/м^3).

В нефть добавляют щелочь, которая ускоряет процесс деэмульгации. Расход щелочи составляет до 50 г/т нефти, общий расход воды на обессоливание — 10 % от обрабатываемой нефти. Содержание солей снижается в 8–10 раз.

Чаще сочетают обработку эмульсии термохимическим отстаиванием в электрическом поле. Повторим последовательность процессов:

- смешение сырой нефти с деэмульгатором, промывной водой и щелочью;
- нагревание и отстой воды;
- обработка в электрическом поле (1-я ступень — удаляется вода с солями, содержание солей снижается в 8–10 раз);
- обработка в электрическом поле с добавлением свежей воды;
- охлаждение и удаление обессоленной нефти в резервуар хранилища.

На рис. 1.9 изображена схема электрообессоливающей установки.

Заметим, что на промыслах одновременно с дегазацией нефти удаляются вода и растворимые в воде соли. На промыслах нефть, как правило, подвергается обезвоживанию и обессоливанию без разбавления водой. Однако в ряде случаев нефть дополнительно промывают пресной водой для удаления хлоридов и отстаивают в резервуарах. Кроме того, для обезвоживания и обессоливания нефти на промыслах все чаще используют ЭЛОУ, хотя эти установки до 2000 г. использовались лишь на нефтеперерабатывающих заводах. Только после удаления газов, обезвоживания и обессоливания, когда содержание остаточной воды и солей составляет требуемые нормы (табл. 1.1), нефть подвергается стабилизации.

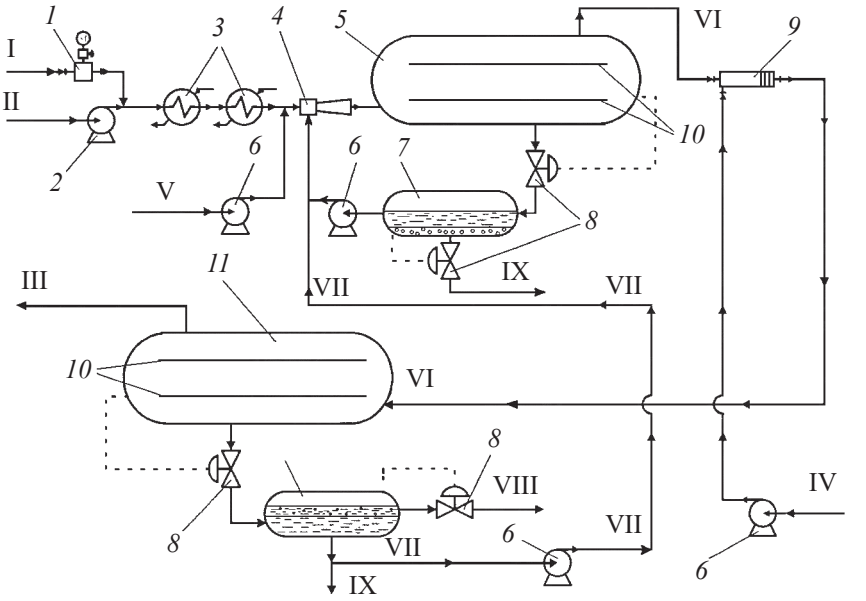


Рис. 1.9. Схема электрообессоливающей установки [3, с. 131]:

1 — насос-дозатор; *2*, *6* — насосы; *3* — теплообменник; *4* — инжекторный смеситель; *5*, *11* — электродегидраторы; *7* — отстойник; *8* — автоматический клапан; *9* — диафрагмовый смеситель; *10* — электрод; I — сырая нефть; II — деэмульгатор; III — обессоленная нефть; IV — чистая вода; V — раствор щелочи; VI — частично обессоленная нефть; VII — циркулирующая вода; VIII — эмульсия нефти в воде; IX — вода в заводскую канализацию

1.4. Центральный пункт сбора. Установка комплексной подготовки нефти

Как известно, после АГЗУ нефть поступает по сборному коллектору на центральный пункт сбора (ЦПС), где сосредоточены установки по подготовке нефти и воды. Комплект этого оборудования называется установкой комплексной подготовки нефти (УКПН).

Чтобы ликвидировать потери газов и легких бензиновых фракций и улучшить способность к транспортировке, нефть стабилизируют. Напомним, что стабилизация — это доведение упругости насыщенных паров углеводородов до 300 мм рт. ст. Также нефть подвергают дополнительным процессам по глубокому обезвоживанию и обессоливанию до требуемых норм. После завершения этапа стабилизации нефть считается подготовленной (стабилизированной) и может быть направлена далее для транспортировки потребителям.

Стабилизация нефти (сепарация, ректификация). Для большинства нефтей стабилизация проводится на установках с применением ректификации (рис. 1.10).

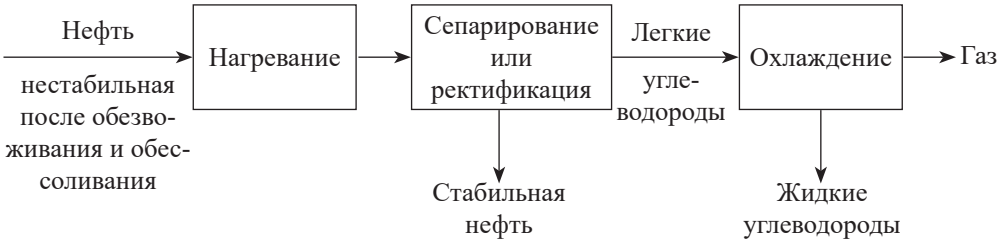


Рис. 1.10. Схема стабилизации нефти
на установке комплексной переработки нефти на промысле

Нефть подогревается (например, уже стабилизированной нефтью) и поступает в сепаратор или ректификационную колонну-стабилизатор. С верха стабилизатора уходят легкие углеводороды, которые в конденсаторе-холодильнике конденсируются и делятся на газ и жидкость (широкая фракция легких углеводородов или ШФЛУ). Газ могут использовать как топливо, передавать на ГПЗ или закачивать в пласт. В составе ШФЛУ 20–32 масс. % углеводородов C_6 и выше. Выход ШФЛУ — 2,5 % на нестабильную нефть. Выход ограничивается температурой нагрева, которая должна быть ниже, чем температура разложения органических соединений с образованием сероводорода. Часть ШФЛУ используют как орошение для снижения потерь легких углеводородов, остальная часть — товарный продукт. Стабильную нефть также используют как абсорбент для извлечения из попутного газа газового бензина. Рассмотрим разные методы стабилизации.

Сепарация. При горячей сепарации нефть подогревается до температуры 60–80 °С, а затем направляется в сепаратор, работающий при давлении, близком к атмосферному. В сепараторе легкие углеводороды (C_1–C_4) частично испаряются из нефти и конденсируются при пониженной температуре. Главные недостатки: повышенный унос легких бензиновых фракций, плохое качество ШФЛУ, трудность утилизации несконденсированной паровой фазы.

Ректификация. Ректификационная стабилизация проводится в ректификационных колоннах. Давление в колонне поддерживается на уровне 0,2–0,4 МПа (из условия конденсации дистиллята), температура в кубе 200–250 °С за счет нагрева в теплообменнике циркуляцией горячей стабильной нефти из печи. Данная схема позволяет обеспечить заданное значение доведения упругости насыщенных паров до требований ГОСТа для стабильной нефти, а также заданное качество ШФЛУ («бутановый» и «пентановый» режимы). Унос бензиновых фракций может быть сведен к минимуму. В некоторых случаях на промыслах существует необходимость использования легкого бензина (Нефрас, бензин «Галоша») для собственных нужд (растворение отложений парафинов в скважинных трубах и т. д.). В этих случаях используется двухколонная схема стабилизации (ректификации) нефти (рис. 1.11).

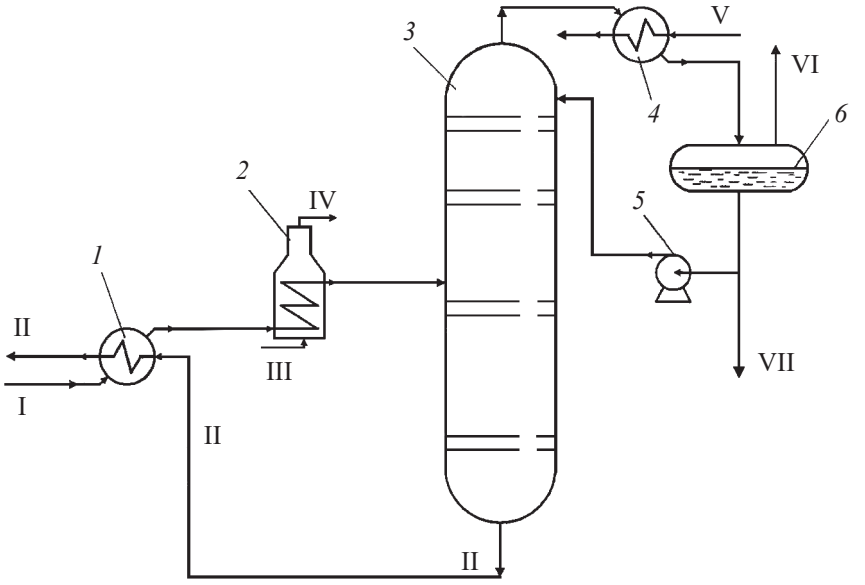


Рис. 1.11. Схема стабилизациия нефти на промыслах [3, с. 127]:

1 — теплообменник; *2* — печь; *3* — ректификационная колонна; *4* — холодильник; *5* — насос; *6* — емкость; I — нефть сырая; II — стабильная нефть; III — топливный газ; IV — дымовые газы; V — вода; VI — газ стабилизации; VII — ШФЛУ

Итак, стабилизацию нефти осуществляют, учитывая условия нефтяного промысла. Стабилизацию можно назвать «вторичной» сепарацией. Первичную сепарацию производят на автоматизированной групповой замерной установке для удаления растворенного в нефти газа. Установки рассмотренных процессов могут быть объединены в единый комплекс установок, примером является комплексная установка нефти «Тайфун 1-400», предназначенная для отделения попутного газа, легких бензиновых фракций, обезвоживания и обессоливания 400 т/сут. сырой нефти. Установка полностью автоматизирована, работает на кусте скважин непосредственно на промыслах. Установка состоит из отдельных блоков; также сначала получают нестабильную нефть, а далее ее стабилизируют.

Очистка воды на установке комплексной переработки нефти (УКПН). На УКПН также очищают отделенные от нефти сточные воды от механических примесей, соединений железа, солей и используют очищенную воду для закачивания в продуктивные пласты. Загрязненная вода не может проникать в капилляры каналов пластов и не может поддерживать эффективное пластовое давление, поэтому и производят очистку воды. Для очистки используют следующие методы:

- отстой;
- фильтрование (например, через гранулы полиэтилена, которые свободно пропускают воду, однако захватывают капельки нефти);
- флотацию (капельки нефти всплывают).

Установки очистки воды типа УОВ состоят из четырех блоков: отстойника, флотации, сепарации, насосного блока. Через них пропускают от 750 до 10 000 м^3 воды в сутки.

Вместе с очищенной пластовой водой в продуктивные слои закачивают пресную воду из двух источников — подземных (артезианские скважины) и открытых водоемов (река).

1.5. Транспортирование нефти с промысла потребителю

В России нефть на нефтеперерабатывающие заводы доставляется в основном трубопроводным транспортом. Небольшое количество потребителей могут принять нефть по железной дороге, так доставляется в основном газоконденсат. Водный транспорт, как правило, не используется.

Вывод. Последовательность стадий, которые осуществляются на промыслах нефти:

- сепарация нефти;
- предварительное обезвоживание в отстойниках: не более 10 % воды в нефти;
- глубокое обезвоживание и обессоливание, после которого содержание остаточной воды не более 0,5; 1,0 масс. % на установке УКПН;
- стабилизация нефти.

Эмульсия нефти (нефть), полученная из скважины на промыслах, проходит:

- групповую замерную установку (ГЗУ), где замеряется производительность каждой скважины;
- дожимную насосную станцию (ДНС), на которой осуществляется первая ступень сепарации и отделяется большая часть газа от нефти;
- подготовительную установку (УППН или УКПН) — сепарация, обезвоживание, обессоливание, стабилизация;
- товарные резервуары, проверку соответствия нормам;
- магистральный трубопровод, нефть отправляется на нефтеперерабатывающий завод.

В последнее время широко используются полностью автоматизированные комплексные установки с привлечением для обезвоживания и обессоливания электродегидраторов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Охарактеризуйте возможность растворения газов в нефти и условия растворения.
2. Укажите цель сепарации нефти.
3. Опишите работу трап-сепаратора.

4. Сравните свойства «природной» эмульсии и «искусственной». Укажите способы их получения.

5. Отметьте наиболее эффективный способ разрушения эмульсии.

6. Опишите принцип работы электродегидратора.

7. Укажите, с какой целью чистят воду перед закачиванием в скважину.

8. Составьте последовательность процессов подготовки нефти на промыслах.

9. Дайте определение сырой нефти.

10. Представьте отличия товарной и сырой нефти.

11. Охарактеризуйте установку УКПН.

12. Опишите схему стабилизации нефти на промыслах.

13. Перечислите методы стабилизации нефти.

14. Опишите транспортировку нефти с промысла.

Глава 2. МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ. АТМОСФЕРНАЯ И АТМОСФЕРНО-ВАКУУМНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

2.1. Классификация методов переработки нефти

Процессы переработки нефти можно условно разделить на две большие группы — химические и физические (рис. 2.1).

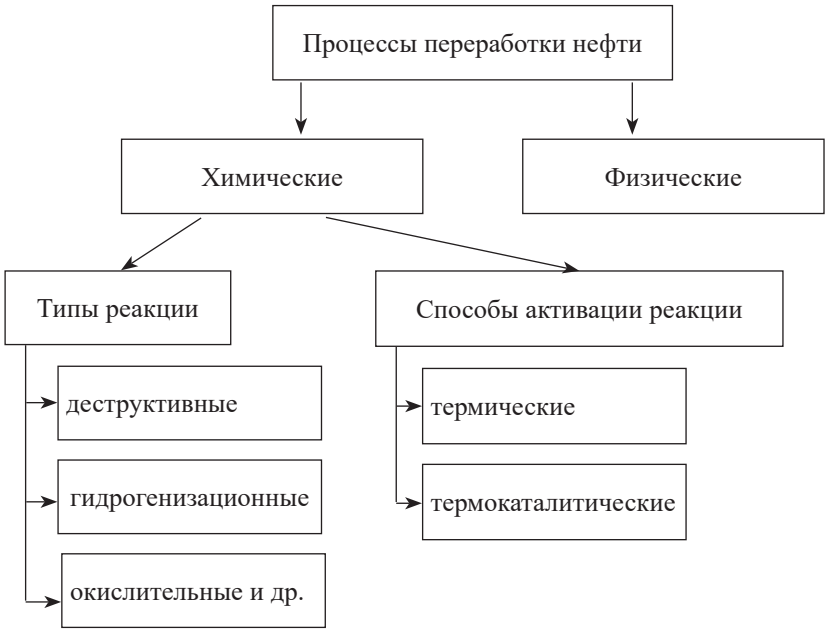


Рис. 2.1. Классификация процессов переработки нефти

Широко используют следующую классификацию по методам переработки нефти. Методы делятся:

• на *первичные* — процессы разделения нефти на фракции, не приводящие к каким-либо химическим превращениям углеводородов, т. е. предварительная переработка и ректификация;

• *вторичные* — методы деструктивной переработки путем термического и каталитического воздействия, т. е. меняется химический состав. Отметим, что процессы очистки нефтепродуктов относят ко вторичным методам. Вторичные методы переработки нефти можно представить в виде классификации, представленной на рис. 2.2.

Рис. 2.2. Классификация вторичных процессов переработки нефти

2.2. Направления переработки

Переработка нефти идет по следующим направлениям:

• *топливное*:

— *неглубокое* (выпускают только бензин, дизельное топливо, керосин и котельное топливо);

— *глубокое* (производят максимально возможное количество перечисленных выше моторных топлив путем дальнейшей глубокой термической и термокаталитической переработки мазута и гудрона);

• *топливно-масляное* — кроме моторных топлив получают различные сорта технических смазочных минеральных масел;

• *топливно-нефтехимическое* — кроме моторных топлив получают сырье нефтехимии (парафиновые углеводороды, ароматические соединения, олефины, или алкены, а также ацетилен, синтез-газ, т. е. смесь CO + H_2);

• *комплексное* (топливно-масляное нефтехимическое) — создают весь возможный ассортимент и т. д.

Сырьем для установок первичной перегонки являются нефть и газовый конденсат. При определении направления переработки учитывают качество сырья. Например, переработку малосернистых высокопарафинистых и высокосернистых парафинистых нефтей ведут по топливному варианту с получением фракций бензина, керосина, дизельного топлива, вакуумного газойля и гудрона. Наименьшее число фракций отбирается при чисто топливном варианте переработки. При глубокой переработке стремятся как можно больше получить светлых нефтепродуктов, при неглубокой — котельных топлив. По топливно-масляному варианту в вакуумной колонне отбирают три-четыре масляные фракции.

По своей специализации производства делятся на следующие категории в зависимости от используемого направления переработки нефти:

• *топливные* — выход моторных топлив не более 55–60 %, мазута не более 30–35 %;

• *топливно-масляные* — выход моторных топлив и масел максимален, а котельного топлива — минимален, глубина переработки нефти более 90 %;

• *топливно-нефтехимические* — глубина переработки нефти более 90 %;

• *комплексные* — создают весь возможный ассортимент продукции.

Большее количество производств относится к первой категории, так как топливо пользуется наибольшим спросом в промышленности и у населения.

2.3. Схемы переработки нефти с использованием процесса ректификации

2.3.1. Основы процесса ректификации

Ректификация относится к физическим процессам переработки нефти, используется для разделения многокомпонентных смесей на фракции с разными интервалами выкипания. Ректификация является разновидностью многократной перегонки. Это процесс частичного испарения жидкости и конденсации паров, который осуществляется путем контакта потоков пара и жидкости, имеющих различную температуру, и проводится в колонных аппаратах. Двусторонний обмен компонентами, повторяемый многократно, позволяет получить в конечном счете пары, представляющие собой почти чистый низкокипящий компонент. Эти пары после конденсации в отдельном аппарате дают дистиллят (ректификат) и флегму — жидкость, возвращаемую для орошения колонны и взаимодействия с поднимающимися парами. Снизу колонны остаток является почти чистым высококипящим компонентом.

Различают простую перегонку и сложную (это простая перегонка усложненная дефлегмацией, т. е. использованием флегмы).

Ректификационную колонну можно разделить на три функциональные части:

• концентрационная секция (укрепляющая) — расположена выше точки ввода сырья в аппарат;

• секция питания — размещается в центре колонны, сырье подается на тарелку питания;

• отгонная секция (исчерпывающая) — находится ниже точки ввода сырья.

Классификация ректификационных колонн и их контактных устройств. Применяемые в нефте- и газопереработке ректификационные колонны подразделяются в зависимости от назначения, способа межступенчатой передачи жидкости, способа организации контакта парогазовой и жидкой фаз.

В химической и нефтехимической промышленности для ректификации применяют обычно насадочные и тарельчатые колонны.

Ниже приводится классификация контактных устройств (рис. 2.3), применяемых не только в ректификационных, но и в абсорбционных и экстракционных процессах разделения смесей.

Рис. 2.3. Классификация контактных устройств массообменных процессов [4, с. 411]

На НПЗ ряда зарубежных стран вакуумные колонны установок перегонки нефти в настоящее время оснащены регулярными насадками, что позволяет

обеспечить глубокий вакуум в колоннах, существенно увеличить отбор вакуумного газойля и достичь температуры конца кипения до 600 °С.

Регулярные насадки, изготавливаемые из сетки, перфорированного металлического листа, многослойных сеток и т. д., обеспечивают более однородное, по сравнению с традиционными насадками из колец и седел, распределение жидкости и пара (газа) в колоннах, а также обладают низким гидравлическим сопротивлением (130–260 Па) на одну теоретическую тарелку.

Использование водяного пара и вакуума в процессах ректификации. При отборе высококипящих дистиллятных фракций используют вакуум или водяной пар. При подаче водяного пара снижается парциальное давление углеводородов в кубе колонны, т. е. снижается температура кипения углеводородов и они испаряются. Тепло на испарение отнимается от окружающей жидкости, и она охлаждается. В результате при перегонке с водяным паром, например мазута, его температура в атмосферной колонне будет ниже температуры поступающего сырья в колонну на 20–30 °С.

Итак, водяной пар, во-первых, вносит в систему тепло, необходимое для отпарки легких углеводородов; во-вторых, снижает парциальное давление нефтяных паров, что приводит к понижению температуры кипения углеводородной фазы и одновременно к увеличению относительной летучести всех углеводородных компонентов. Поэтому ввод водяного пара эквивалентен понижению давления в ректификационной системе. На тарелках ректификационных колонн установок АВТ водяной пар при используемых режимах не конденсируется, проходит всю колонну снизу вверх и конденсируется только во внешних конденсационных узлах.

На установке АВТ в низ колонны, а также в низ отпарных колонн подается перегретый водяной пар для отпарки более легких фракций. Отпаренные фракции вместе с водяными парами возвращаются в основную колонну выше точки отбора боковых погонов. Использование отпарных колонн позволяет снизить содержание легких фракций отбираемых дистиллятных продуктов и за счет этого повысить их качество. В схемах ректификации используются выносные отпарные колонны (стриппинг-секции), что приводит к появлению в системе дополнительных рецикловых связей.

Из-за низкой термической стабильности мазута и гудрона при их перегонке используют пар. Расход водяного пара в атмосферных колоннах составляет 1,2–3,5 масс. %, а в вакуумных колоннах — 5–8 масс. % на перегоняемое сырье.

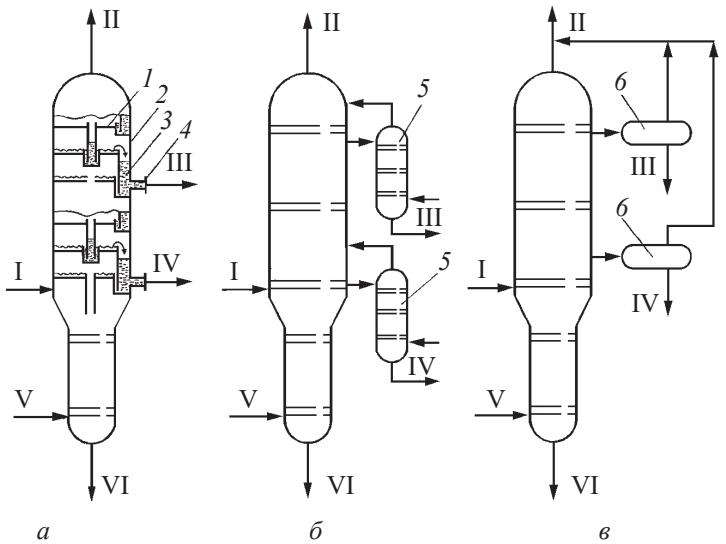
Недостатки подачи водяного пара:

- повышенные энергозатраты;
- увеличение объема паровой фазы, т. е. увеличивается объем парового потока — образуется брызгоунос;
- дополнительные капитальные затраты;
- усиление коррозии;
- обводнение нефтепродуктов и необходимость их сушки;
- образование сточных вод.

В мировой нефтепереработке появилась тенденция к ограничению водяного пара и переводу установок на технологию сухой перегонки.

Известно, что высокая температура нагрева сырья приводит к разложению углеводородов. Понизить температуру кипения сырья можно путем уменьшения внешнего давления (перегонка в вакууме). Например, углеводороды, кипящие при 500 °С при атмосферном давлении, можно перегонять при давлении в несколько миллиметров ртутного столба уже при 200–250 °С. Следовательно, используя вакуум, уменьшают вероятность термического разложения сырья. Диаметр нижней части корпуса обычно меньше. Это обеспечивает меньшее время пребывания сырья (мазута или гудрона) и также снижает вероятность термического разложения. Вакуум создается сочетанием двух способов — конденсацией паров, отводимых с верха колонны (барометрические конденсаторы), и отсасыванием несконденсировавшихся газов при помощи вакуум-насосов (паровой эжектор, струйный, ротационный, поршневой). Вакуум-колонны работают под остаточным давлением от 15 до 50 мм рт. ст.

В вакуумную колонну ставят отбойники, предотвращающие ухудшение качества дистиллята, и применяют противопенные присадки, которые предотвращают попадание капель жидкости в укрепляющую часть колонны. На рис. 2.4 представлена схема вакуумных колонн с различными вариантами вывода дистиллятов. Дистилляты из вакуумной колонны можно откачивать: из сливного стакана (рис. 2.4, *а*), через отпарную колонну (рис. 2.4, *б*), через емкость (рис. 2.4, *в*).



а *б* *в*

Рис. 2.4. Схема вывода дистиллятов из вакуумной колонны в виде жидкости [3, с. 150]: *а* – из сливного стакана тарелки; *б* — через отпарные колонны; *в* – через емкость:

1 — тарелка; *2* — корпус колонны; *3* — сливной стакан; *4* — штуцер вывода дистиллята; *5* — отпарная колонна; 6 — емкость; I — мазут; II — пары к вакуумсоздающей аппаратуре; III — первый дистиллят; IV — второй дистиллят; V — водяной пар; VI — гудрон

Для увеличения доли отгона и повышения четкости разделения масляных дистиллятов мазут перегоняют в двух ректификационных колоннах. Установлено на практике, что выгоднее разделять сырье так, чтобы в каждой колонне выходы продуктов разделения были одинаковы.

2.3.2. Атмосферная и атмосферно-вакуумная перегонка

Рассмотрим классификацию промышленных установок по схеме испарения и их характеристики. На производстве имеются установки: атмосферные трубчатые (АТ), вакуумные трубчатые (ВТ), атмосферно-вакуумные трубчатые (АВТ).

Установки АТ делят на группы: с однократным испарением (одна колонна); с двукратным испарением (две колонны); с предварительным испарением в эвапораторе легких фракций и последующей ректификацией (дополнительная колонна).

Следовательно, перегонка нефти на современных атмосферных установках может осуществляться разными способами: как однократное испарение в одной ректификационной колонне, двукратное испарение в двух последовательно расположенных колоннах или перегонка с предварительным испарением легких фракций в колонне предварительного испарения. Например, нефть с небольшим количеством растворенных газов, невысоким содержанием бензина и выходом фракций, выкипающих до 350 °С, не более 45 масс. % подвергают перегонке на установке АТ по схеме с однократным испарением. И наоборот, для нефти с повышенным количеством газа и бензиновой фракции применяют установку АТ двукратного испарения.

Установки ВТ делят на две группы: с однократным испарением (мазута), с двукратным испарением (двухступенчатые).

Применять одну типовую схему нецелесообразно из-за разного сырья. Известно, что в зависимости от направления применения фракций установки перегонки нефти называют топливными, масляными, топливно-масляными. Этому соответствуют и варианты переработки нефти. Рассмотрим схему процессов первичной перегонки нефти (рис. 2.5).

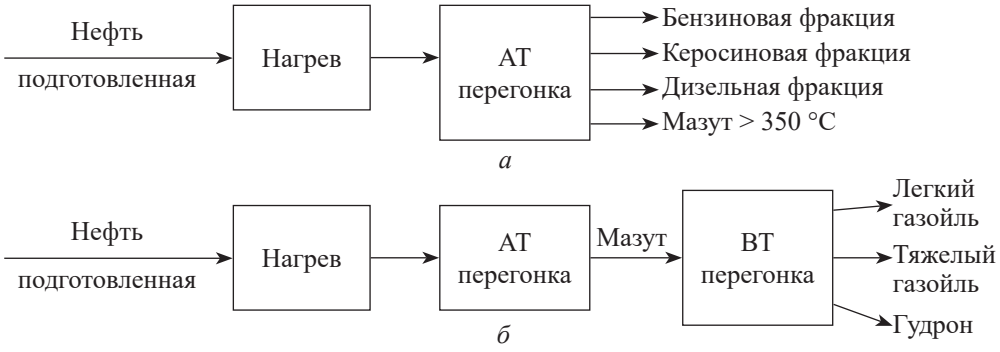


Рис. 2.5. Схема процессов первичной перегонки нефти:

а – получение мазута; *б* — получение гудрона из мазута

На установках АТ (рис. 2.5, *а*) осуществляют неглубокую перегонку нефти с получением топливных (бензиновых, керосиновых, дизельных) фракций и мазута. Установки ВТ (рис. 2.5, *б*) предназначены для перегонки мазута. На этих установках производят газойлевые, масляные фракции и гудрон.

Схема установки атмосферно-вакуумной перегонки нефти представлена на рис. 2.6.

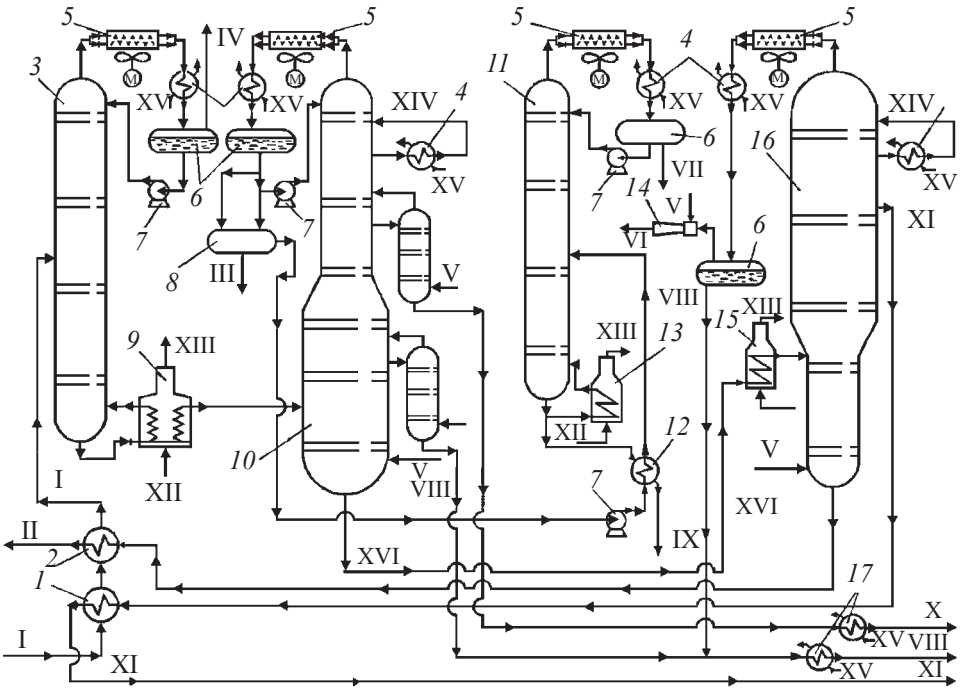


Рис. 2.6. Схема установки атмосферно-вакуумной перегонки нефти [3, с. 143]:

1, *2*, *12* — теплообменники; *3* — отбензинивающая колонна; *4* — холодильник; *5* — воздушный холодильник; *6* — емкость орошения; *7* — насос; *8* — отстойник; *9*, *13*, *15* — печи нагрева сырья; *10* — атмосферная колонна с отпарными колоннами; *11* — стабилизатор бензина; *14* — пароэжекторный насос; *16* — вакуумная колонна; *17* — концевые холодильники; I — нефть; II — гудрон; III — сброс воды в канализацию; IV — газ на газофракционирующую установку; V — пар водяной; VI — газы эжекции на утилизацию; VII — головная фракция стабилизации на газофракционирующую установку; VIII — дизельная фракция; IX — бензин; X — керосин; XI — вакуумный дистиллят; XII — топливный газ; XIII — дымовые газы; XIV — циркуляционное орошение; XV — вода; XVI — мазут

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

Диапазон мощностей отечественных установок перегонки нефти широк — от 0,5 до 8 млн т нефти в год. Экономическим преимуществом является

комбинирование АТ и АВТ (или ЭЛОУ — АТ и ЭЛОУ — АВТ) с другими технологическими процессами (например, каталитический риформинг).

Рассмотрим особенности нефти как сырья для ее разделения по фракциям. Нефтяная фракция — это группа соединений, входящих в состав нефти, выкипающая в определенном интервале температур. Нефть и нефтепродукты характеризуются невысокой термической стабильностью. Обычно чем больше плотность нефти, тем ниже температурная граница, после которой начинается деструкция. Начало деструкции:

- легкие нефти 360 °С;
- тяжелые нефти 320–325 °С.

Первичная перегонка включает две стадии. Первая стадия — это атмосферная перегонка, при которой получают светлые дистилляты — фракции, выкипающие до 350 °С, т. е. легкие фракции (петролейная до 100 °С и бензиновая 100–140 °С) и средние фракции (лигроиновая или нафта 140–180 °С, керосиновая 180–220 °С, дизельная 220–350 °С), а также тяжелые или темные (мазут), это остаток, образовавшийся после отбора светлых продуктов. Вторая стадия — это дистилляция под вакуумом мазута с получением тяжелых масляных фракций (вакуумный газойль 350–500 °С и гудрон, т. е. вакуумный остаток с температурой выкипания свыше 500 °С). На разных НПЗ получают фракции, отличающиеся по температурным пределам выкипания в зависимости, во-первых, от типа перегоняемой нефти; во-вторых, от структуры выпуска товарных нефтепродуктов.

Фракцию называют нефтепродуктом, если ее свойства отвечают нормам стандарта или техническим условиям на товарный продукт, не требуя дополнительного передела.

К большинству фракций, получаемых на АВТ, даже по фракционному составу нельзя предъявить требования ГОСТов на товарные продукты. В этом случае качество фракций определяется межцеховыми нормами.

Вывод. При переработке высококачественных нефтей товарные продукты могут быть получены непосредственно на АВТ. Четкость разделения фракции по температуре кипения зависит от глубины отбора. При отборе узких фракций четкость разделения ниже, чем при отборе широких.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните цель использования водяного пара в процессе ректификации.
2. Отметьте недостатки подачи водяного пара.
3. Объясните цель использования вакуума в процессе ректификации.
4. Укажите недостатки использования вакуума.
5. Объясните схему вывода дистиллятов вакуумной колонны.
6. Объясните схему атмосферно-вакуумной установки нефти.
7. Укажите отличия атмосферно-вакуумной перегонки нефти (АВТ) от атмосферной перегонки (АТ). Их назначение.

8. Перечислите направления переработки нефти.
9. Дайте определение дефлегмации.
10. Дайте определение флегмы.
11. Объясните отличия простой и сложной перегонки нефти.
12. Составьте классификацию ректификационных колонн.
13. Сделайте вывод о контактных устройствах, наиболее распространенных в нефтехимической промышленности России и за рубежом.

Глава 3. ПРОИЗВОДСТВО МАСЕЛ

По источнику сырья масла подразделяют на минеральные (нефтяного происхождения), синтетические. Может быть смесь минеральных и синтетических масел.

Смазочные масла уменьшают коэффициент трения между поверхностями и снижают интенсивность изнашивания, защищают металлы от коррозии и т. д. Масла также являются рабочими жидкостями в гидравлических передачах, электроизоляционной средой в трансформаторах, конденсаторах, масляных выключателях; используются для приготовления смазок, присадок и т. п.

Смазочное масло состоит из масляной основы, в которую добавлены присадки разного функционального назначения. Масляная основа нефтяных смазочных масел — это сложная смесь высококипящих углеводородов с числом углеродных атомов 20–60 (молекулярной массы 300–750), выкипающих в интервале 300–650 °С.

3.1. Этапы получения масел

Выделяют три этапа в получении масел:

1) подготовка (получение) масляных фракций;

2) получение базовых масляных компонентов из исходных масляных фракций, т. е. очистка исходных масляных фракций;

3) смешение масляных основ в строго определенных отношениях и введение присадок с получением товарных марок масел на установках компаундирования.

Подготовка (получение) сырья. Подготовка сырья состоит в вакуумной перегонке мазута по масляной схеме. Для производства масла используют мазут, подвергаемый вакуумной перегонке, с получением узких масляных фракций (до четырех) и гудрона. Фракции нефтяных масел: легкая (трансформаторный дистиллят) 300–400 °С, средняя (машинный дистиллят) 400–450 °С, тяжелая (цилиндровый дистиллят) 450–490 °С. Показатели качества товарных масел и технико-экономические показатели процессов очистки масляного производства определяются качеством исходных нефтей и масляных фракций, полученных вакуумной перегонкой мазута. Для получения масел высокого качества рекомендуется получать из мазута узкие 50-градусные масляные фракции (350–400, 400–450, 450–500 °С) с минимальным налеганием температур кипения смежных дистиллятов (не более 30–60 °С). Для обеспечения требуемой четкости погоноразделения на ректификационных колоннах устанавливают большое число

тарелок (до восьми на каждый дистиллят), применяют отпарные секции; наряду с одноколонными широко используют двухколонные схемы перегонки. Наиболее массовым сырьем в России для производства масла является мазут, получаемый из смеси западносибирских и волго-уральских нефтей. Масла можно получить также при гидроизомеризации парафинов из вакуумного газойля гидрокрекинга.

Фракции масел, согласно способу получения, делят на две группы:

1) *дистиллятные* масла, получаемые из дистиллятных масляных фракций при переработке мазута;

2) *остаточные* масла, получаемые из остатка перегонки мазута (гудрон или полугудрон).

Ступенчатая очистка исходных масляных фракций. Очистку исходных масляных фракций проводят следующим образом. После получения узких фракций (базовая основа для получения товарных масел) их подвергают многоступенчатой очистке от нежелательных компонентов: кислых соединений, непредельных углеводородов, частично сернистых смолистых соединений, полициклических углеводородов с короткими боковыми цепями, твердых парафинов.

Удаление смолистых веществ, непредельных углеводородов значительно увеличивает термоокислительную стабильность. Очистка от смолистых веществ и полициклических аренов с короткими боковыми цепями способствует снижению коксуемости и повышению индекса вязкости масел. Отсутствие кислых соединений снижает коррозионную активность, выделение из состава масел твердых углеводородов приводит к понижению температуры застывания.

Используют различные методы очистки: физические — экстракция селективными растворителями, осаждение из раствора при понижении температуры (кристаллизация); физико-химические — адсорбция; химические — взаимодействие с серной кислотой, гидроочистка и др. Рассмотрим подробнее методы очистки.

3.2. Методы очистки

Для очистки масляного сырья применяют в основном три типа экстракционных процесса:

1) деасфальтизацию гудронов (дистиллятные масляные фракции в деасфальтизации, как правило, не нуждаются);

2) селективную очистку деасфальтизата и масляных дистиллятов;

3) депарафинизацию экстрактивной кристаллизацией.

Деасфальтизация гудронов. Остаточные масла получают из гудронов и полугудронов, которые содержат в своем составе более 50 % высокомолекулярных смол и асфальтенов, подлежащих удалению. На практике подбирают растворители, в которых хорошо растворяются ценные углеводороды, масла, а примеси не растворяются и поэтому выпадают в осадок (так называемый метод обратной экстракции). Широко используется жидкий пропан. Полученный при вакуумной

разгонке гудрон подвергают деасфальтизации, т. е. удалению смолисто-асфальтеновых веществ. Далее деасфальтизат (целевой продукт, используемый для выработки остаточных масел) направляют на очистку растворителями.

Селективная очистка деасфальтизата и масляных дистиллятов остаточного масляного сырья улучшает эксплуатационные свойства масел (описана далее).

В качестве селективных (избирательных) растворителей применяют фенол, фурфурол, *N*-метилпирролидон и др. Смесь фенола и крезола с пропаном (парный растворитель) используют при получении высоковязких масляных рафинатов. В России ранее использовали в основном фенол и фурфурол.

В настоящее время для очистки масляного сырья используют *N*-метилпирролидон, который обладает большей селективностью и растворяющей способностью, не образует азеотропных смесей с водой при кипении, имеет низкую токсичность, меньшую коррозионную активность. Недостатки реагента: допустимая температура нагрева 300 °С, поэтому требуется создание вакуума при его регенерации; в емкостях на установке и в резервуарах при хранении необходимо создавать слой инертного газа. На Ново-Уфимском НПЗ с 1990 г. используют *N*-метилпирролидон. В настоящее время осуществляется перевод установок фенольной очистки на использование *N*-метилпирролидона. Например, осуществлен перевод на Омском, Ново-Ярославском НПЗ, Ново-Куйбышевском и Рязанском НПЗ.

Депарафинизация экстрактивной кристаллизацией. После селективной очистки из рафината осаждают твердые парафины (описано далее). Продукт депарафинизации подвергают адсорбционной очистке или гидроочистке.

Последовательность процессов очистки масел показана на рис. 3.1.

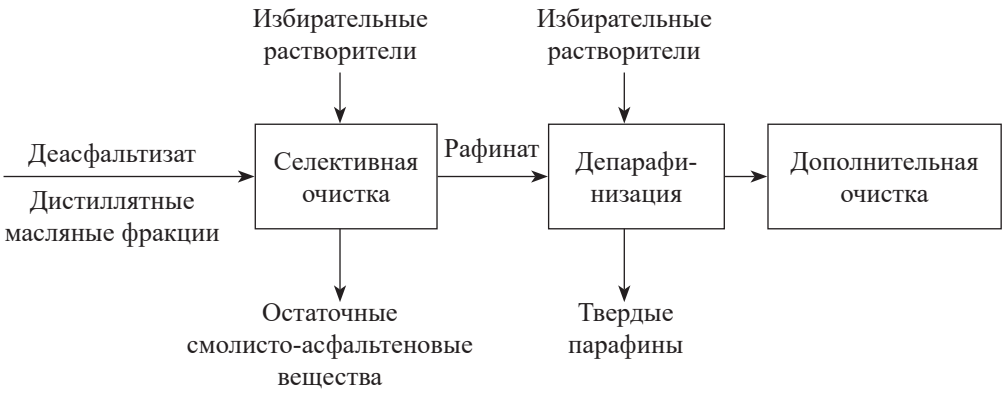


Рис. 3.1. Схема процесса ступенчатой очистки экстракционными методами масляных фракций

Масла, полученные при гидроизомеризации парафинов и из вакуумного газойля гидрокрекинга**,** нуждаются в основном только в депарафинизации.

3.3. Принципиальные схемы установок

3.3.1. Деасфальтизация

Процесс деасфальтизации — это процесс экстракции. Селективный растворитель в данном случае — жидкий пропан, сырье — гудрон.

При деасфальтизации протекают одновременно два процесса:

• коагуляция и осаждение смолисто-асфальтеновых веществ (выделяются и удаляются с установки под названием «асфальт», иногда их называют «асфальты деасфальтизации»);

• экстракция углеводородов масла (раствор масла в растворителе, целевой продукт установки под названием «деасфальтизат»).

Сущность процесса деасфальтизации заключается в коагуляции и осаждении асфальто-смолистых компонентов и извлечении масляных веществ. Он основан на способности сжиженных легких углеводородов растворять углеводороды гудрона и не растворять смолисто-асфальтеновые вещества (подобное растворяется в подобном). Масляные компоненты растворяются в растворителе (например, в пропане).

Факторы процесса

Кратность пропана (растворителя) к сырью (4–8 : 1) зависит от природы сырья и температуры деасфальтизации. Увеличение смолисто-асфальтеновых веществ в сырье уменьшает эту кратность. Так, при деасфальтизации гудрона из малосернистой мангышлакской нефти это соотношение составляет 4,5–5 : 1, а гудронов из сернистых нефтей 2,5–3 : 1 (по массе). Чем больше смол и асфальтенов в сырье, тем это соотношение меньше. При увеличении соотношения снижается вязкость раствора и улучшаются условия осаждения примесей. Однако при чрезмерном увеличении избытка пропана в нем начинают растворяться также нежелательные примеси, что вызывает снижение качества масла. Таким образом, пропан расходуется, во-первых, на насыщение сырья, которое зависит от того, сколько растворимых компонентов в сырье; во-вторых, на последующее разбавление насыщенного раствора с образованием двухфазной системы, а это количество пропана зависит от гидродинамических условий экстракционного аппарата для разделения фаз.

Температура. Температурный диапазон, при котором осадок смол и асфальтенов легко отделяется от раствора масла в пропане, находится в пределах 50–85 °С. Верхний предел ограничен критической температурой сжижения пропана ($t_{крит}$ = +98,8 °С). При приближении температуры пропана к критической повышается его селективность, уменьшается растворяющая способность, многие ценные углеводороды не растворяются в пропане и выпадают. Снижается выход деасфальтизата. Напротив, при низкой температуре пропана до 50 °С растворяющая способность жидкого пропана растет, но селективность падает. Это приводит к увеличению выхода, но связано с ухудшением качества деасфальтизата.

При этом жидкий пропан подается в низ экстракционной колонны. В верхней части колонны поддерживают температуру 75–85 °С, а в нижней 50–60 °С. Этот температурный перепад, равный 15–20 °С, называется температурным градиентом деасфальтизации. Обратим внимание: более высокая температура в верхней части колонны способствует повышению качества деасфальтизата, а пониженная температура низа колонны обеспечивает требуемый отбор целевого продукта.

Давление (4–4,5 МПа) в деасфальтизационной колонне поддерживают в этих пределах в зависимости от температуры в колонне. Сравнительно высокое давление в колонне (3–4 МПа) вызвано необходимостью поддержания пропана при температуре 70–90 °С в жидкой фазе.

Деасфальтизацию можно проводить как в одну, так и в две ступени. Процесс деасфальтизации часто проводят в две ступени: раствор асфальта, полученный на первой ступени, подвергают дополнительной деасфальтизации пропаном на второй ступени. За счет этого извлечение масла из сырья повышается на 10 %. Деасфальтизат первой ступени используют для получения моторных масел, а второй — для получения вязких индустриальных масел для прокатных станов. Потери полезных компонентов с асфальтом бывают высокими — до 25 масс. %. В то же время в деасфальтизате имеются нежелательные компоненты (10–25 %). Их содержание повышается с увеличением соотношения в гудроне тяжелых полициклических ароматических углеводородов и смол. Двухступенчатая деасфальтизация гудронов дает два деасфальтизата разной коксуемости и вязкости. Выход (суммарный) больше, чем деасфальтизата одноступенчатой деасфальтизации. Следовательно, двухступенчатую деасфальтизацию следует отнести к ресурсосберегающему технологическому процессу глубокой переработки нефтяного сырья. Эффективность деасфальтизации зависит от глубины отбора остатка нефти. Сырье более широкого фракционного состава деасфальтизируется хуже, чем сырье, освобожденное от низкомолекулярных фракций.

Основное технологическое оборудование — экстракционная колонна для деасфальтизации пропаном. Она представляет собой колонный аппарат с верхним и нижним полусферическими днищами.

Рассмотрим последовательность процессов деасфальтизации гудрона пропаном (рис. 3.2).

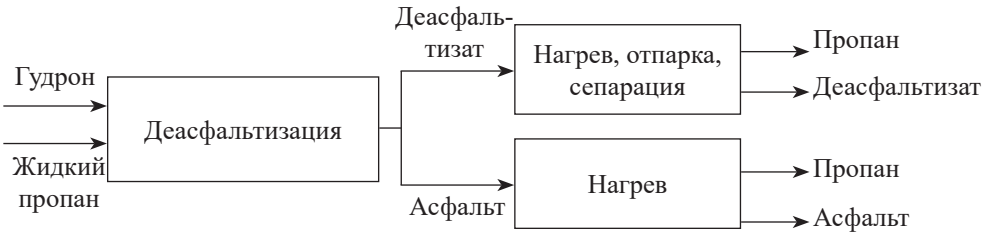


Рис. 3.2. Схема деасфальтизации гудрона пропаном

Принципиальная схема установки деасфальтизации гудрона пропаном показана на рис. 3.3.

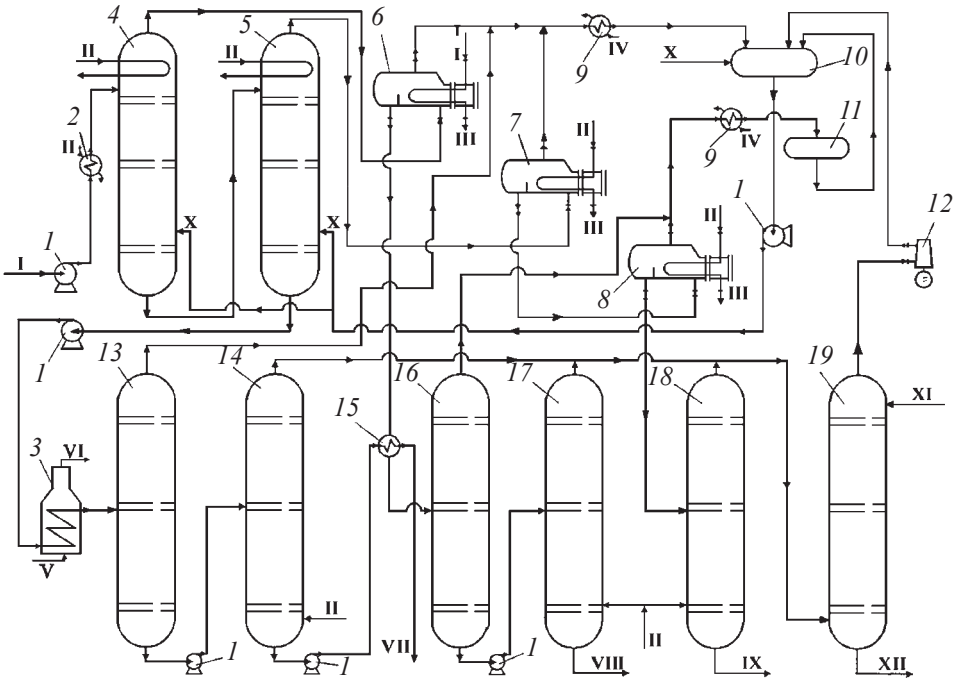


Рис. 3.3. Схема установки деасфальтизации гудрона пропаном [3, с. 271]:

1 — насос; *2*, *15* — теплообменники; *3* — печь; *4*, *5* — экстракторы 1-й и 2-й ступени; *6*, *7*, *8* — испарители пропана; *9* — холодильник; *10*, *11* — емкости; *12* — компрессор; *13*, *14* — колонны отпарки пропана от асфальта; *16*, *17* — отпарные колонны для деасфальтизата 1-й ступени; *18* — отпарная колонна для деасфальтизата 2-й ступени; *19* — водяной конденсатор смешения для осушки пропана; I — гудрон; II — пар; III — конденсат; IV — хладагент; V — топливный газ; VI — дымовые газы; VII — асфальт; VIII — деасфальтизат 1-й ступени; IX — деасфальтизат 2-й ступени; X — пропан; XI — вода; XII — вода на очистку

Итак, гудрон прежде всего подвергают деасфальтизации, т. е. освобождению от смолисто-асфальтеновых примесей, это экстракционный процесс. Деасфальтизат направляют далее на селективную очистку растворителями для доизвлечения оставшихся смолисто-асфальтеновых примесей. Иногда деасфальтизацию и селективную очистку объединяют с использованием парных растворителей (доусол-процесс).

3.3.2. Селективная очистка

Селективная очистка — это процесс удаления вредных примесей (полициклических ароматических углеводородов) из масляных дистиллятов и деасфальтизатов, улучшающий качество масляных фракций. Очистка основана на экстракции сырья (дистиллятного и остаточного) избирательными растворителями. Далее идет отгонка растворителя из рафинатного и экстрактного растворов. Селективные (выбранные) растворители — фурфурол, фенол и др.

Сырье: масляные дистилляты и деасфальтизат.

Продукция: целевые продукты процесса, рафинаты. Рафинат — это продукт, у которого был удален компонент или компоненты, т. е. удаленный компонент экстрагирован селективным растворителем.

Рафинаты далее отправляются на установки депарафинизации для очистки от парафинов. Экстракт — растворитель, содержащий удаленный компонент (раствор).Побочные продукты называются экстрактами и являются сырьем для получения технического углерода, битумов и др.

Рассмотрим схемы процессов селективной очистки растворителем *N*-метилпирролидоном (рис. 3.4, 3.5). Чтобы легче разобраться в технологической схеме, на рис. 3.4 представлена схема этого же производства, но в виде последовательности процессов. Процессы проводят в разных аппаратах — колоннах (К). Нумерация колонн в обеих схемах совпадает. Технологическая схема, в связи со сложностью, полностью описана ниже.

Рис. 3.4. Схема процесса селективной очистки

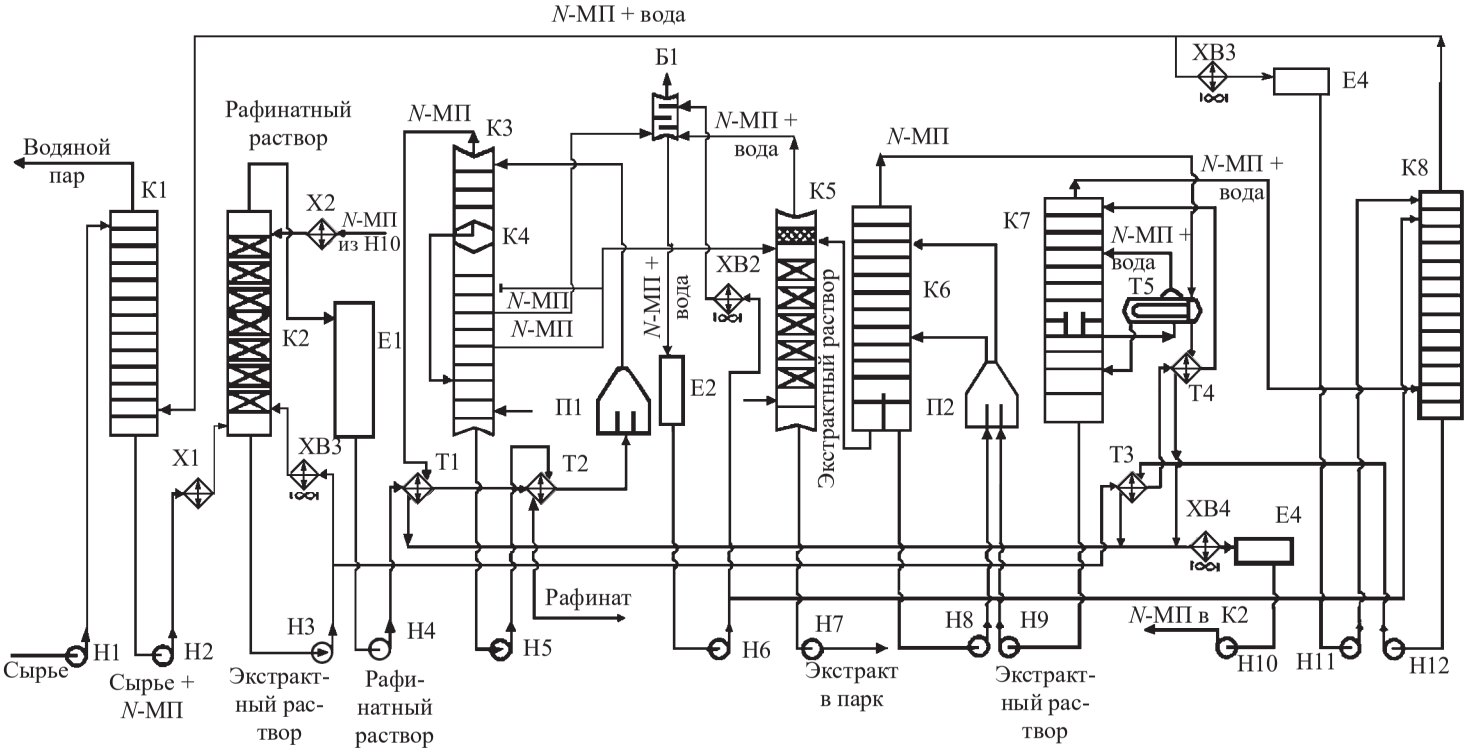


Рис. 3.5. Технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья *N*-метилпирролидоном:

ХВ1–ХВ4 — аппараты воздушного охлаждения; К1 — абсорбер; К2 — экстракционная колонна; К3, К6, К7 — испарительные колонны; К4, К5 — отпарные колонны; К8 — колонна осушки *N*-МП; Б1 — барометрический конденсатор; Т1–Т5 — теплообменники; Х1, Х2 — холодильники; Е1–Е4 — емкости; П1, П2 — трубчатые печи; Н1–Н12 — насосы

Сырье подается на верхнюю тарелку абсорбера К1, в низ которого поступают пары растворителя из колонны его осушки К8. Сырье встречается с парами растворителя, происходит абсорбция растворителя, затем поток сырья стекает по тарелкам в низ колонны, откуда подается насосом в низ экстракционной колонны К2.

В верхнюю часть экстракционной колонны К2 насосом подается охлажденный сухой растворитель, температура которого регулируется расходом воды в холодильнике Х2 и охлаждением растворителя в аппарате воздушного охлаждения ХВ3. За счет разности плотностей растворитель опускается вниз, а масляное сырье поднимается в верх экстракционной колонны К2 (диаметр 3 м, шесть насадочных тарелок (кольца Рашига) или шесть сетчатых тарелок). Циркуляция части экстрактного раствора насосом Н3 приводит к температурному градиенту между верхом и низом экстракционной колонны К2.

Рафинатный раствор с верха колонны К2 перетекает в емкость Е1 насосом Н4 через два теплообменника и трубчатую печь П1, подается в верх рафинатной испарительной колонны К3 для испарения растворителя.

Пары растворителя из колонны К3 после охлаждения поступают в емкость сухого *N*-МП. С низа колонны К3 рафинатный раствор перетекает в колонну К4, куда подается водяной пар. Из отпарной колонны К4 рафинат насосом Н5 откачивается в парк через теплообменник Т2. Пары растворителя и воды с верха колонны К4 поступают в конденсатор смешения Б1. С низа колонны К2 насосом перекачивается экстрактный раствор через теплообменники на шестую тарелку осушительной колонны К7, где происходит испарение части растворителя и основного количества воды.

Безводный экстрактный раствор из колонны К7 перекачивается через печь П2 и попадает в испарительную колонну К6 для испарения основной массы растворителя.

Содержание в экстракте и рафинате *N*-МП составляет менее 0,002 масс. %. Температура сырья на входе в К1 105–110 °С (при содержании в парах *N*-МП не более 10 %). Далее в схеме указана очистка растворителя, которая не комментируется.

3.3.3. Депарафинизация

Депарафинизация — это процесс удаления парафиновых углеводородов из рафинатов селективной очистки. К твердым углеводородам относятся высокомолекулярные парафиновые, нафтеновые, нафтено-ароматические и ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями нормального и слаборазветвленного строения. При температуре плавления они смешиваются со всеми нефтяными продуктами во всех соотношениях, образуя истинные растворы.

Процесс депарафинизации может осуществляться различными методами в зависимости от свойств сырья и требований к продукту:

1) охлаждением и последующей фильтрацией дистиллятных маловязких рафинатов;

2) депарафинизацией с растворителями (экстрагентами). Ввод растворителя обеспечивает снижение вязкости и создает условия для роста более крупных кристаллов и отделения их от масла на стадии фильтрации.

Факторы процесса

Растворитель. Растворитель (экстрагент) должен хорошо растворять масляные компоненты (быть селективным) и почти не растворять твердые углеводороды. В качестве растворителя используются легкий бензин (процесс Добен), гексан, пропан и др. Недостатком данного способа депарафинизации является наличие так называемого термического эффекта депарафинизации (ТЭД), говоря иначе — температурного градиента депарафинизации. Термический эффект депарафинизации — это разность между температурой ведения процесса и температурой застывания депарафинизированного масла. Чем меньше ТЭД, тем легче вести процесс. Например, при использовании в качестве экстрагента жидкого пропана ТЭД составляет от 16 до 21 °С; смеси ацетона с бензолом и толуолом (30 : 35 : 35 соответственно) ТЭД составляет 11 °С; метилэтилкетона (МЭК) — 2–3 °С (МЭК : бензол : толуол = 50 : 25 : 25); при использовании метилизобутилкетона ТЭД снижается до 0 °С, т. е. температура процесса снижается до температуры застывания масел. Наиболее широко применяют смесь МЭК — бензол — толуол и ацетон — бензол — толуол. Метилэтилкетон и ацетон служат осадителями твердых углеводородов, а бензол и толуол — растворителями масла. Иногда используют смесь МЭК только с толуолом. На зарубежных НПЗ широко применяют в качестве растворителей и процессов депарафинизации кетоны большей молекулярной массы, такие как метилизобутилкетон, метилпропилкетон и др. Эти кетоны, по сравнению с ацетоном и МЭК, обладают повышенной растворяющей способностью при лучшей избирательности и применяются без добавления бензола или толуола. Важными их достоинствами являются низкий ТЭД, большая относительная скорость фильтрования и больший выход депарафинизата. К недостаткам этих кетонов следует отнести их дефицит в России и высокую цену. Более высокомолекулярные кетоны не используются, так как имеют высокую вязкость при низких температурах и более высокую температуру кипения.

Соотношение растворитель : сырье. Чем выше вязкость рафината, тем больше расход растворителя для снижения вязкости раствора и обеспечения роста кристаллов. Однако при большом расходе растворителя увеличивается количество растворенных твердых углеводородов, что повышает температуру застывания депарафинированного масла. Поэтому на практике применяют разбавление в зависимости от вида перерабатываемого сырья, но, как правило, оно больше при получении остаточных масел (от 4 : 1 до 6 : 1).

Скорость охлаждения. При депарафинизации смесь охлаждают в две стадии. На первой стадии смесь быстро охлаждают водой до температуры, несколько превышающей температуру помутнения. На второй стадии (от начала помутнения до температуры, при которой происходит основная кристаллизация) охлаждение проводят медленно. Окончательное охлаждение до температуры фильтрования

можно вести быстрее. При чрезмерно быстром охлаждении могут образоваться очень мелкие кристаллики, значительно затрудняющие фильтрование. В начале процесса проводят термическую обработку, т. е. смесь сырья с растворителями нагревают до температуры, на 10–15 °С превышающей температуру полной растворимости парафинов в масле.

Порционная подача растворителя (в два-три приема) является эффективным способом создания благоприятных гидродинамических условий для роста кристаллов парафинов путем регулирования вязкости и концентрации фаз дисперсной системы.

Для получения масел с низкой температурой застывания (трансформаторное масло, масло ИС-12 и др.) проводят так называемую глубокую депарафинизацию с применением метилэтилкетона.

На рис 3.6 приведена принципиальная схема установки депарафинизации в смешанном растворителе метилэтилкетон — толуол.

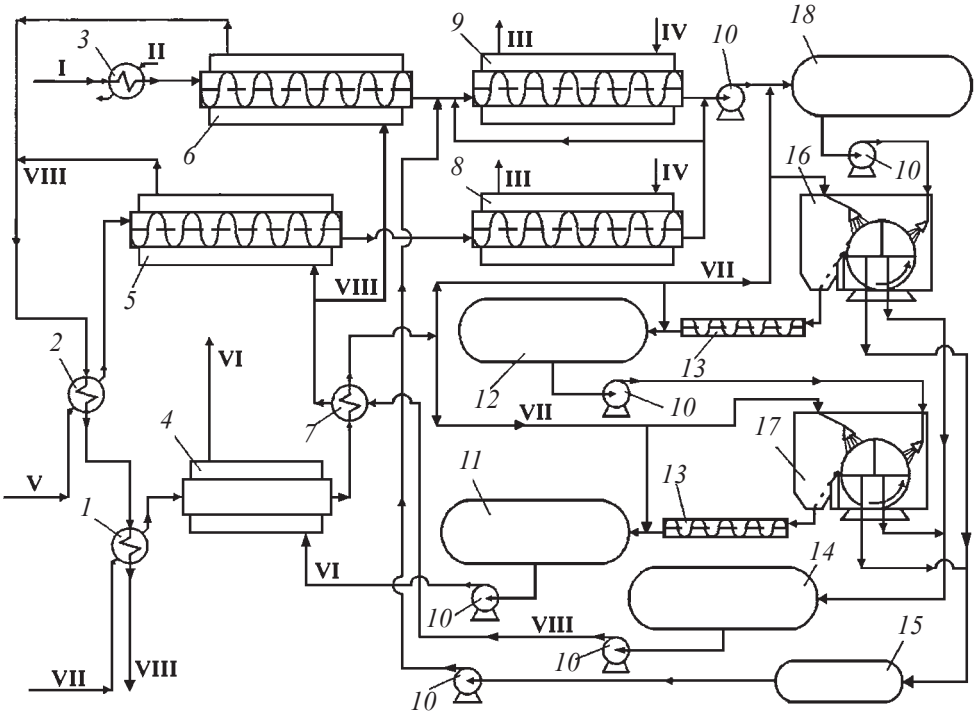


Рис. 3.6. Схема установки депарафинизации
в смешанном растворителе метилэтилкетон — толуол [3, с. 277]:

1, *2* — теплообменники; *3* — холодильник; *4* — кристаллизатор раствора гача; *5*, *6* — кристаллизатор сырья и охладители растворителя за счет холода фильтрата 1-й ступени; *7* — теплообменник; *8*, *9* — кристаллизаторы сырья и охладители растворителя за счет охлаждения аммиаком; 10 — насос; *11*, *12*, *14*, *15*, *18* — емкости; *13* — шнек; *16*, *17* — вакуум-фильтры 1-й и 2-й ступеней; I — сырье; II — хладагент; III — газообразный аммиак; IV — жидкий аммиак; V — влажный растворитель; VI — раствор гача; VII — сухой растворитель; VIII — раствор депарафинированного масла

Подогретое до 60–80 °С (для полного расплавления мелких кристаллов парафина) сырье I (дистиллятный или остаточный рафинат) подается в отделение кристаллизации и фильтрования через водяной холодильник (не допуская помутнения) и поступает в регенеративный кристаллизатор 6, где охлаждается раствором депарафинированного масла VIII. Затем сырье смешивается с охлажденным влажным, т. е. содержащим растворенную воду, растворителем V и циркулирующим фильтратом и поступает в кристаллизатор 9, где охлаждается жидким аммиаком IV. В охлажденном сырье образуются кристаллы твердых углеводородов. Для предотвращения налипания их на стенки все кристаллизаторы снабжены шнеками. Суспензия смешивается с охлажденными влажным и сухим растворителями. Далее она насосом направляется в емкость 18 первой ступени фильтрования, откуда перетекает в барабанный фильтр первой ступени 16.

В фильтре 16 твердые углеводороды осаждаются в виде лепешки на барабане фильтра, а фильтрат просачивается внутрь барабана и собирается в емкости депарафинированного масла 14. Раствор депарафината через кристаллизаторы 5, 6 и теплообменники, где нагревается за счет охлаждения сырья, сухого растворителя и влажного растворителя, направляется в отделение регенерации растворителя. Лепешка гача на барабане фильтра 16 промывается от увлеченного масла порцией сухого растворителя, и фильтрат собирается в емкости некондиционного депарафинированного масла 15. Некондиционное депарафинированное масло добавляется к сырью перед кристаллизатором 9.

Гач (твердый продукт, выделяемый из дистиллятных масел) продавливается в емкость 12, куда также поступает порция сухого растворителя. Из емкости 12 эта смесь переводится на фильтр второй ступени. Гач удаляется из фильтра второй ступени 17 точно так же, как из фильтра первой ступени. Жидкая часть собирается в емкости 11, из которой направляется через кристаллизатор 4 в отделение регенерации растворителя.

В отделении регенерации растворителя отгон растворителя от депарафинированного масла VIII осуществляется в четыре ступени в ректификационных колоннах.

В холодильном отделении осуществляется охлаждение сырья, растворителя и инертного газа на холодильной установке.

В результате процесса депарафинизации получают депарафинизированное масло и гач (если в качестве сырья используют масляные дистилляты или депарафинизированное масло) и петролатум — твердый продукт, выделяемый из остаточных масел (при депарафинизации рафината из остаточного сырья, т. е. деасфальтизата). Из гача после обезмасливания получают парафин. Гач состоит из н-алканов с нормальной или слабо разветвленной цепью атомов углерода на 60–80 %. При охлаждении гача получаются крупные кристаллы правильной формы. Петролатум (мелкие игольчатые кристаллы) на 50–60 % состоит из смеси н-алканов и изоалканов C_{33}–C_{55}, содержит высокомолекулярные нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными парафиновыми радикалами

нормального или слаборазветвленного строения. Из петролатума после удаления масла получают церезин.

После депарафинизации используют ряд доочисток: адсорбционную, кислотно-щелочную, гидроочистку.

Вывод. При вакуумной перегонке мазута получают масляные фракции (дистиллятные) и остаток — гудрон, из которого выделяют остаточное масло. Эти дистиллятные и остаточные продукты подвергают очистке для получения масляной основы. Товарное масло состоит из подобранной масляной основы и присадок. Масла получают не только из фракций мазута, но и из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля, а также продуктов гидроизмеризации парафинов и других процессов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Охарактеризуйте масляную основу.
2. Перечислите этапы получения масел.
3. Укажите направление переработки нефти, по которому получают сырье для производства масел.
4. Перечислите отличия топливного направления переработки нефти от масляного.
5. Определите цель ступенчатой очистки исходных масляных фракций.
6. Приведите определение селективной очистки.
7. Перечислите несколько селективных растворителей, применяющихся для селективной очистки фракций масел.
8. Приведите определение процесса деасфальтизации.
9. Укажите сырье и растворители, используемые в процессе деасфальтизации.
10. Перечислите методы процесса депарафинизации.
11. Представьте вывод о применении смешанных растворителей.
12. Охарактеризуйте целевое назначение процесса пропановой деасфальтизации, целевой продукт, назначение отходов производства.

Глава 4. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Одновременно с термином «термические процессы» используют также термин «термолиз» по аналогии с катализом в каталитических процессах.

В нефтепереработке применяются следующие типы термических процессов (термолиза):

- термический крекинг и висбрекинг;
- коксование;
- пиролиз;
- производство технического углерода (сажи);
- получение пека (пекование);
- производство битумов.

4.1. Термический крекинг и висбрекинг

Термический крекинг. Это высокотемпературная (500–540 °С) переработка нефти при повышенном давлении 2–4 МПа с целью получения продуктов меньшей молярной массы. Процесс имел широкое распространение в начале XX в. для производства из тяжелых нефтяных остатков дополнительного количества бензина, который, по сравнению с прямогонным, обладал повышенной детонационной стойкостью, однако низкой химической стабильностью. Основной целью процесса было получение дополнительного количества светлых продуктов (бензина). Со временем ужесточались требования к качеству бензина. С конца 60-х гг. XX в. новые установки термического крекинга на НПЗ не строят. Термический крекинг вытеснен каталитическим крекингом и другими более современными процессами, дающими продукцию лучшего качества. В настоящее время имеющиеся установки термического крекинга реконструируют в установки висбрекинга (легкого крекинга) или используют для получения сырья для других вторичных процессов переработки нефти. Современная цель термического крекинга — подготовка дистиллятных видов сырья для установок коксования и производство термогазойля (сырья для получения технического углерода).

Химические реакции крекинга. Давление повышает выход продуктов уплотнения. Температура крекинга (500 °С) приводит к преобладанию реакций расщепления молекул по сравнению с реакциями уплотнения. Теоретически, согласно энергиям связи, распад углеводородов более вероятен по С–С связи и менее вероятен по связи С–Н. Однако обе реакции протекают при крекинге.

Реакции крекинга (расщепление С–С связи):

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 \leftrightarrow CH_3–CH_2–CH= CH_2 + CH_4$$

или

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 \leftrightarrow CH_3–CH_2–CH_3 + CH_2= CH_2$$

Реакция дегидрирования:

$$CH_3–CH_2–CH_3 \leftrightarrow CH_3–CH=CH_2+ H_2$$

Для низших алканов (этан, пропан) преобладает реакция дегидрирования, для высших алканов — реакция крекинга. Наиболее термически устойчив метан. Распад этана с выделением водорода наблюдают при температуре более 500 °С. Бутан начинает расщепление при температуре более 430 °С. В каждом гомологическом ряду легче подвергаются крекингу углеводороды большой молекулярной массы, т. е. тяжелые фракции нефтяных продуктов менее стабильны.

Сырье — мазут, гудрон, тяжелые каталитические газойли и дистиллятные экстракты, которые получают при селективной очистке масел.

Продукты. Термогазойль (фракция 200–480 °С) — сырье для установок коксования, производства сажи, дистиллятный крекинг-остаток — сырье для производства игольчатого кокса, а также газа, бензиновой фракции.

Процессы крекинга представлены на рис. 4.1.

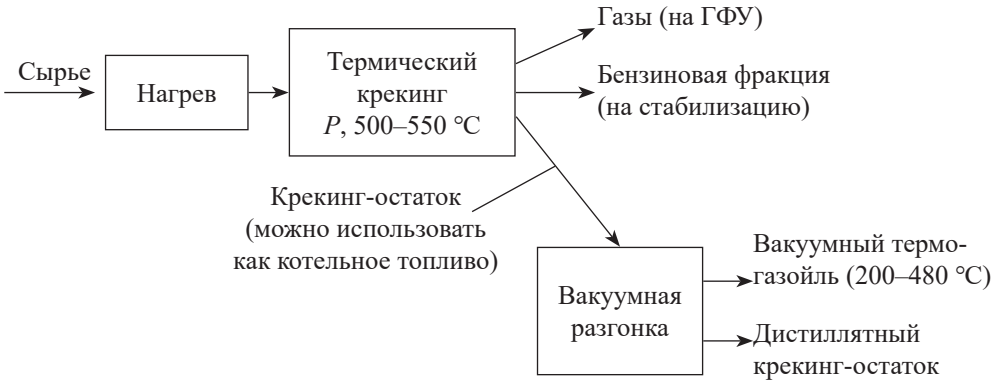


Рис. 4.1. Схема термического крекинга

Ранее в России при использовании в качестве тяжелого сырья (мазута) наибольшее распространение получил термический крекинг по двухпечной схеме. Эти установки работают и сейчас на дистиллятном сырье.

В настоящее время, во-первых, вместо нефтяных остатков бензинового профиля (мазута) используют другое сырье — дистиллятное, что снижает процесс закоксовывания и облегчает эксплуатацию установки; во-вторых, за счет использования двух печей сохранен принцип двухкратного селективного крекинга исходного сырья и рециркулируемых средних фракций

крекинга. Рассмотрим принципиальную схему процессов такой современной установки (рис. 4.2).

Основной аппарат установки — колонна высокого давления, где происходит разделение на две фракции. Колонна разделена тарелкой на две секции, чтобы отделить пары легкой части сырья, которые находятся только в верхней части колонны. Легкие пары конденсируются и накапливаются в аккумуляторе (кармане), в верхней части внутри колонны. Утяжеленное сырье находится лишь в нижней части колонны. Таким образом, поступающее сырье поделено на две части и далее каждая часть поступает в свою печь.

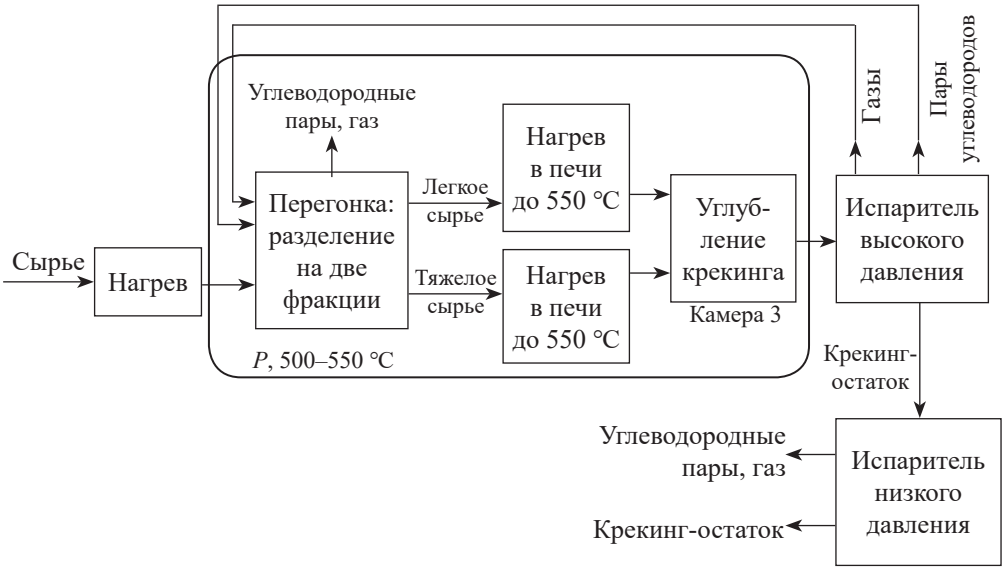


Рис. 4.2. Схема современного термического крекинга дистиллятного сырья

Согласно рисунку крекинг-остаток после отделения от него газов и паров идет в вакуумную колонну (на схеме не показано), где получают вакуумный термогазойль и дистиллятный крекинг-остаток. Представленная схема процессов поможет понять приведенную ниже схему этого же технологического процесса в аппаратурном оформлении (рис. 4.3).

Сырье I после нагрева подают в колонну высокого давления 8, причем в нижнюю часть. Колонна разделена тарелкой на две секции с целью отделения легких паров, которые находятся только в верхней части колонны. Они конденсируются и накапливаются в аккумуляторе (кармане) в верхней части внутри колонны. Утяжеленная часть сырья находится только в нижней части колонны 8. Эту утяжеленную часть сырья отбирают с низа колонны для нагрева до 550 °С. Отметим, что исходное сырье в колонне 8 делят на две части (фракции), и при этом каждая фракция нагревается в собственной печи до определенной температуры: утяжеленная фракция — до 550 °С, а облегченная — до 500 °С.

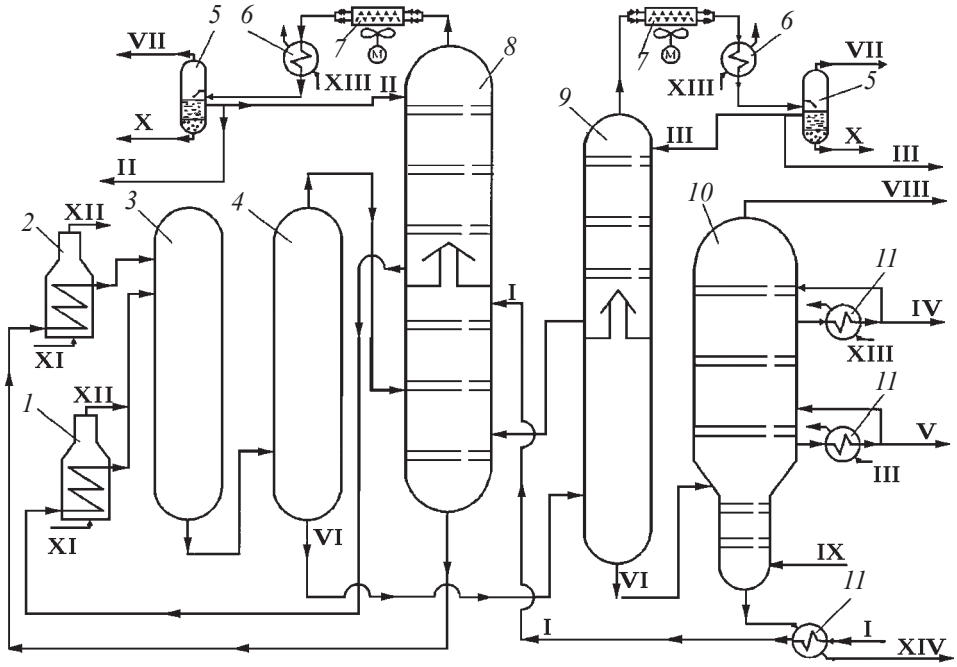


Рис. 4.3. Принципиальная технологическая схема установки термического крекинга дистиллятного сырья [3, с. 203]:

1, *2* — печи; *3* — выносная реакционная камера; *4* — испаритель высокого давления; *5* — сепаратор; 6 — конденсатор-холодильник; *7* — аппарат воздушного охлаждения; *8* — ректификационная колонна высокого давления; *9* — испаритель низкого давления; *10* — вакуумная колонна; *11* — теплообменник; I — сырье; II — бензин на стабилизацию; III — тяжелый бензин; IV — вакуумный отгон; V — термогазойль; VI — крекинг-остаток; VII — газы на ГФУ; VIII — газы и водяной пар к вакуум-системе; IX — водяной пар; X — вода на очистку; XI — топливный газ; XII — дымовые газы; XIII — вода; XIV — дистиллятный крекинг-остаток

Для углубления крекинга из аккумулятора (кармана) колонны 8 облегченную часть (фракцию) сырья подают в печь 1 и нагревают до 500 °С, а далее эта облегченная часть поступает в выносную реакционную камеру, из которой продукты крекинга попадают в испаритель высокого давления, откуда с нижней секции выводят крекинг-остаток и направляют его в испаритель низкого давления, при этом газы и бензино-керосиновые фракции поступают в нижнюю секцию ректификационной колонны 8. Газы и пары бензиновой фракции выходят из верхней части колонны 8 и испарителя низкого давления, далее охлаждаются, конденсируются и сепарируются в сепараторе. Выделяющиеся из сепаратора газы подают на разделение на газофракционирующую установку (ГФУ), бензин II (как всегда) идет на стабилизацию. Крекинг-остаток из нижней части испарителя низкого давления идет в колонну 10 на вакуумную разгонку с получением вакуумного термогазойля и дистиллятного крекинг-остатка.

Согласно материальному балансу установки термического крекинга дистиллятного сырья (ТКДС) с вакуумной колонной получают 52,6 % вакуумного термогазойля и 19,9 % дистиллятного крекинг-остатка, при отсутствии вакуумной колонны — 24,2 % серийного термогазойля и 48,3 % крекинг-остатка. Остальное — газы и бензин. Бензин (выход около 21 %) содержит много непредельных и ароматических углеводородов. Газ (выход около 5 %) содержит алканы, алкены, водород, сероводород.

Недостатки процесса термического крекинга:

• идут реакции полимеризации и конденсации с получением полициклических и полиароматических соединений, а также процессы коксования;

• целевые продукты загрязнены непредельными углеводородами и сернистыми соединениями.

Поэтому бензины крекинга, обладающие, по сравнению с прямогонными, полученными при первичной перегонке нефти, повышенной детонационной стойкостью за счет наличия аренов, нестабильны из-за присутствия алкенов, имеют низкое качество.

Напомним, что в настоящее время термический крекинг применяют как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования. Также развивают второе направление переработки тяжелых нефтяных остатков с использованием процесса висбрекинга (легкого крекинга). Часть установок по термическому крекингу теперь используют для процесса висбрекинга.

Висбрекинг. Это мягкая форма крекинга. Для висбрекинга (неглубокий термический крекинг) ограничивают глубину крекинга началом коксообразования (температура 440–500 °С, давление 1,4–3,5 МПа). Установки служат для снижения вязкости остатков нефтепереработки.

Типы висбрекинга:

• 1-й тип — «печной» висбрекинг (температура 480–500 °С, время пребывания 1,5–2 мин);

• 2-й тип — висбрекинг с выносной реакционной камерой или реактором (процесс ведут с восходящим или нисходящим потоком, температура 430–450 °С, время пребывания 10–15 мин, достоинство — уменьшенная нагрузка на печь).

Оба типа дают одинаковый выход светлых продуктов. В первом случае требуется больше топлива (выше температура), остаток имеет повышенную вязкость.

В первом типе висбрекинга выше выход газойлевых фракций. Однако в России в связи с повышенными вязкостью и коксуемостью сырья остаточных нефтепродуктов и самих нефтей используют 2-й тип (висбрекинг с выносной камерой). Висбрекинг в основном входит в состав комбинированных установок. Отличие висбрекинга от крекинга: висбрекинг проводят в более мягких условиях.

Режим. Для 2-го типа характерны условия: температура 430–450 °С, давление около 1,7 МПа, время пребывания 10–15 мин.

Сырье. Обычно используются гудрон, а также мазут, тяжелые нефтепродукты, тяжелые нефти.

Продукты. Продуктами являются газ, бензин, газойливые фракции, крекинг-остаток.

Рассмотрим схему установки висбрекинга с реактором (рис. 4.4).

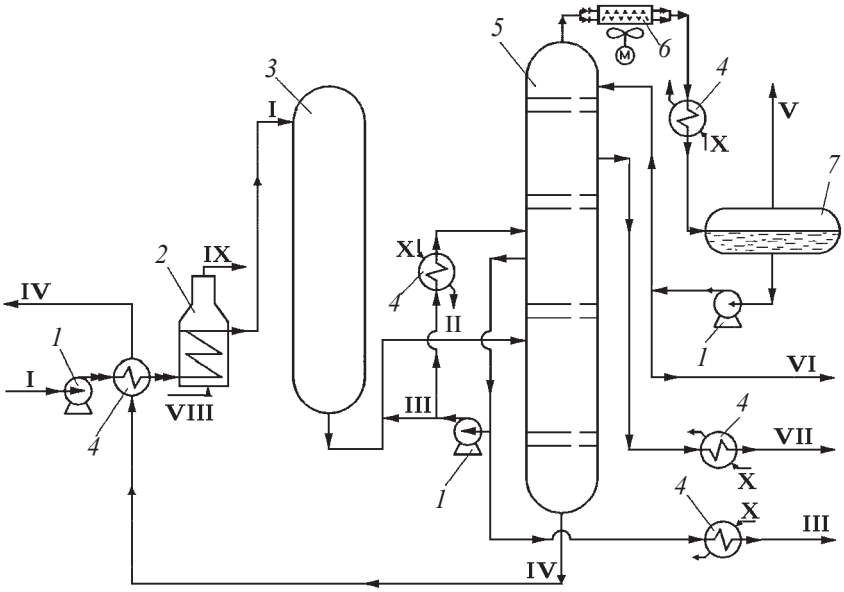


Рис. 4.4. Схема установки висбрекинга с реактором [3, с. 205]:

1 — насос; *2* — печь; *3* — реактор; *4* — теплообменник; *5* — фракционирующая колонна; *6* — аппарат воздушного охлаждения; *7* — сепаратор; I — сырье; II — вода; III — газойлевая фракция; IV — крекинг-остаток; V — углеводородный газ; VI — бензиновая фракция; VII — керосиновая фракция; VIII — топливный газ; IX — дымовые газы; X — вода

Сырье I через печь подают в реакционную камеру 3, в которой создано давление около 1,7 МПа. После камеры смесь продуктов разбавляют (одновременно охлаждают) частью газойля III, который выходит из фракционирующей колонны. Далее полученная смесь поступает в колонну, где выделяют газ, бензиновую, керосиновую, газойлевую фракции, крекинг-остаток. Газ поступает в сепаратор для отделения бензина.

На ряде отечественных НПЗ имеются комбинированные установки, т. е. после процесса висбрекинга проводят вакуумную перегонку крекинг-остатка с получением легкого вакуумного газойля (разбавитель тяжелого гудрона); тяжелого вакуумного газойля (содержит 20–40 масс. % полициклических углеводородов, его используют как сырье для получения термогазойля или электродного кокса,

термического крекинга, каталитического крекинга, гидрокрекинга). Обратим внимание, что комбинирование висбрекинга с вакуумной перегонкой повышает глубину переработки нефти примерно на 40 % без использования катализатора.

Ранее была рассмотрена вакуумная перегонка мазута с получением гудрона (см. главу 2) как пример углубления переработки нефти с получением светлых продуктов. Однако, чтобы понизить вязкость гудрона до вязкости котельного топлива, требуется добавка дистиллятных разбавителей, т. е. следует израсходовать светлые продукты на разбавление. Снизить вязкость гудрона позволит висбрекинг, использование которого уменьшит расход разбавителя на 25 %.

Вывод. В настоящее время потребность в бензиновой продукции термических процессов снизилась в связи с развитием других технологий получения высококачественных и высокооктановых бензинов. Термический крекинг относят к разряду малоэффективных и неперспективных направлений в нефтеперерабатывающей промышленности.

Развитие висбрекинга сдерживают низкое качество светлых продуктов, высокие затраты на производство. Для повышения глубины переработки нефти комбинируют висбрекинг с вакуумной перегонкой.

4.2. Коксование

Коксование тяжелого нефтяного сырья — это термический процесс (термолиз) превращения тяжелых остатков нефтепереработки в нефтяной кокс и светлые нефтепродукты (бензин, газойль). Летучие продукты коксования ректифицируют с выделением целевых фракций. Кубовый остаток возвращают в процесс коксования. Кокс сушат и прокаливают.

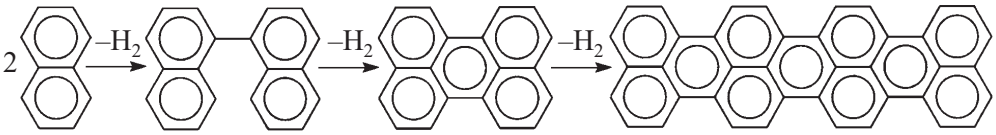
Сырье: тяжелые нефтяные остатки (остатки перегонки нефти — мазуты, гудроны; остатки производства масел — асфальты, экстракты; остатки термокаталитических процессов — крекинг-остатки, тяжелая смола пиролиза, тяжелый газойль каталитического крекинга).

Режим. Процесс протекает при невысоком давлении 0,2–0,3 МПа и температуре 470–540 °С.

Продукты. Электродный кокс и побочные продукты коксования — малоценный газ, бензиновая фракция с низким октановым числом и коксовые дистилляты.

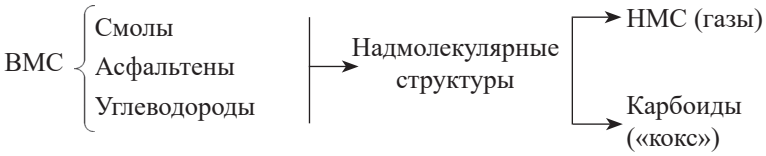
Химические реакции (образование «коксового пирога»). Суммарный процесс термолиза эндотермичен.

Реакции дегидроконденсации ароматических ядер:



и т. д.

Высокомолекулярные соединения (ВМС) нефти за счет термической деструкции переходят в низкомолекулярные соединения (НМС) и карбоиды («кокс»):



Типы установок коксования: установки периодического действия, непрерывного действия, полунепрерывного действия. Кокс разного типа установок коксования отличается по качеству.

Установки периодического действия (коксование в кубах). Горизонтальные кубы, диаметр 2–4,5 м, длина 10–13 м. Сырье постепенно нагревают, подавая топливо через форсунку в топке под кубом. Начиная с температуры 300 °С до 450 °С выделяются пары, которые с верхней части куба поступают в систему конденсации и охлаждения, далее температура паров снижается, при этом на дне куба образуется коксовый «пирог», который прокаливают 2–3 ч. Выгрузка кокса через разгрузочный люк занимает до 4 ч. Производительность невысокая. Сырье — тяжелая смола пиролиза керосиновых или газойлевых фракций. Получают специальные виды кокса — электродный и конструкционный кокс. Достоинства: низкое содержание летучих веществ в коксе (целевом продукте).

Установки непрерывного действия. Используют реакторы псевдоожиженного слоя кокса-теплоносителя. Получают порошкообразный кокс.

Рассмотрим установку непрерывного действия. Нагретое сырье контактирует в реакторе с нагретым до более высокой температуры, чем сырье, инертным теплоносителем. Сырье коксуется на поверхности частиц теплоносителя. В современных установках этого типа теплоносителем является гранулированный кокс с размерами частиц до 0,3 мм, который и создает в реакторе кипящий слой.

В кипящем слое одновременно протекают три процесса: собственно коксование, сопровождающееся образованием продуктов разложения и уплотнения; прокаливание кокса и удаление из него летучих веществ; вторичные реакции продуктов коксования в паровой фазе.

На рис. 4.5 показана принципиальная схема установки коксования нефтяных остатков. Сырье (жидкое) подают сверху в реактор. В реакторе создан кипящий слой кокса за счет поступающего снизу водяного пара. Парогазовая смесь продуктов коксования уходит в парциальный конденсатор реактора для разделения на газ, бензиновый дистиллят, направляемый на ректификацию, и газойль. Коксовый теплоноситель из реактора подают в коксонагреватель, где он частично сжигается в токе воздуха. Нагретый кокс охлаждают в коксовом холодильнике, откуда он поступает в бункер кокса, частично кокс возвращают в реактор (на схеме не показано). Дымовые газы из коксонагревателя проходят котел-утилизатор и далее после очистки их выбрасывают в атмосферу.

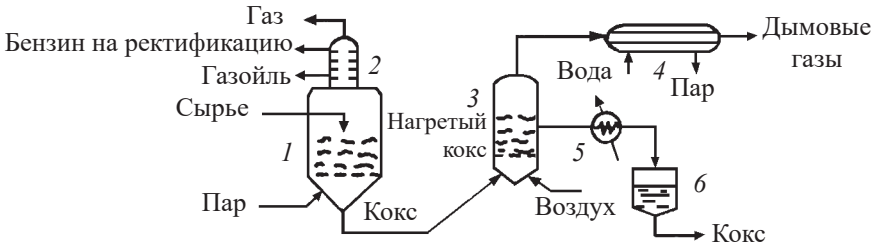


Рис. 4.5. Схема коксования нефтяных остатков:

1 — реактор; *2* — парциальный конденсатор реактора; *3* — коксонагреватель; *4* — котел-утилизатор; *5* — холодильник; *6* — бункер кокса

Выход продуктов коксования (сырье — гудрон) составляет (масс. %): целевой продукт — кокс 14; газойль 63; бензин 12; газ 10. Выход кокса меньше, чем при замедленном коксовании. Целевым продуктом является газойль. Порошковый кокс — малоценный продукт, не пригодный для приготовления анодных и графитированных изделий.

Установки полунепрерывного действия или *установки замедленного коксования (УЗК)*. Используют необогреваемые коксовые камеры, получают малозольный кокс.

Технологический режим установки:

- температура входа сырья в камеры 490–510 °С;
- температура выхода паров из камеры 440–460 °С;
- давление в коксовой камере 0,18–0,4 МПа;
- коэффициент рециркуляции 1,2–1,6.

Таблица 4.1

Выход продуктов при замедленном коксовании из различных видов сырья [3]

Наименование сырья	Выход на сырье, масс. %			
	Газ и потери	Бензин	Коксовый дистиллят	Кокс
Мазут	9,5	7,5	68	15
Полугудрон	10	12	56	22
Гудрон	11	16	49	24
Крекинг-остаток	13,2	6,8	49	31
Крекинг-остаток утяжеленный	11	7	47	36

Процесс замедленного коксования является непрерывным по подаче сырья на коксование и по выходу газообразных и жидких продуктов. Однако по выгрузке кокса из камер он является периодическим.

Рассмотрим технологическую схему установки замедленного коксования, приведенную на рис. 4.6.

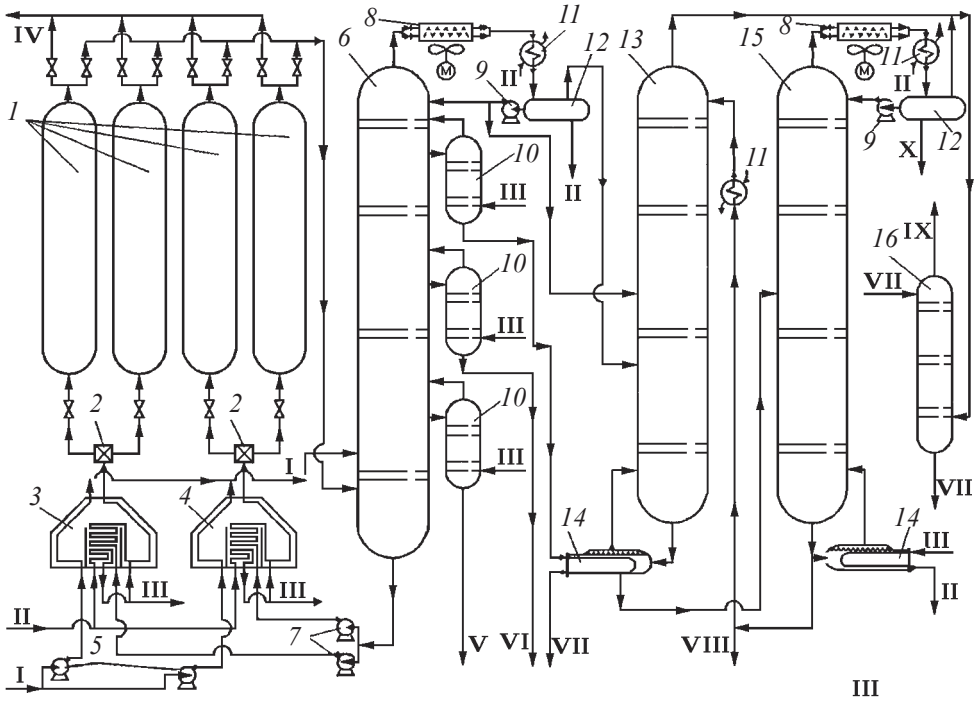


Рис. 4.6. Схема установки замедленного коксования (УЗК) [3, с. 210]:

1 — камеры замедленного коксования; *2* — четырехходовой кран; *3*, *4* — печи; *5* — сырьевой насос; *6* — ректификационная колонна; *7* — горячий насос; *8* — аппарат воздушного охлаждения; *9* — насос; *10* — отпарная колонна; *11* — конденсатор-холодильник; *12* — сепаратор; *13* — фракционирующий абсорбер; *14* — кипятильник; *15* — стабилизационная колонна; *16* — дополнительный абсорбер; I — сырье; II — вода; III — пар; IV — углеводородный газ; V — тяжелый газойль; VI — легкий газойль; VII — керосин; VIII — бензин; IX — сухой газ; X — отгон стабилизации

Коксовая камера — сварной цилиндрический вертикальный сосуд с верхним полушаровым и нижним коническим днищами. Сверху имеется горловина для ввода гидроинструмента и для возможности с его помощью выгружать кокс из камеры снизу. Эти два отверстия закрывают крышками в процессе коксования. Снаружи имеется теплоизоляция до 250 мм.

Исходное сырье I подают двумя параллельными потоками через печи 3 и 4 для нагрева до температуры 350–380 °С и направляют в нижнюю часть ректификационной колонны 6. В колонну 6 также подают поток парообразных продуктов коксования из двух уже параллельно работающих камер 1. В результате контакта (сырья и продуктов коксования) наиболее тяжелая часть паров конденсируется и смешивается с сырьем. В нижней части колонны 6 образуется смесь, которую называют вторичным сырьем.

Вторичное сырье из нижней части ректификационной колонны 6 возвращают в печи 3 и 4 горячими насосами 7 для нагрева до температуры 490–510 °С. Чтобы избежать закоксовывания труб секции печей, в них подают перегретый водяной пар-турбулизатор (около 3 масс. % на сырье), чтобы увеличить скорость прохождения потока вторичного сырья через печи 3 и 4.

Нагретую парожидкостную смесь вводят параллельными потоками через четырехходовые краны 2 в нижнюю часть двух работающих прогретых камер 1 (две другие камеры в этот период подготавливают к рабочей части цикла). Горячее сырье постепенно заполняет камеры 1, в которых происходит крекинг сырья. Пары продуктов крекинга уходят из камер 1 в колонну 6. Для образования кокса тяжелый остаток остается в камере.

В колонне 6 происходит отбор трех дистиллятных фракций. С верха колонны уходят газ коксования, пары воды и бензина, которые после охлаждения 8 и конденсации 11 разделяются в сепараторе на нестабильный бензин, жирный газ и водный конденсат II. Полученный нестабильный бензин через абсорбер 13 подают в стабилизационную колонну 15. С верхней части колонны выводится отгон бутан-бутиленовой и частично пропан-пропиленовой фракции X, а с нижней части — стабильный бензин коксования VIII. Через отпарные секции из колонны 6 выводят дистиллятные фракции. С нижней части отпарных секций откачивают фракции дистиллята коксования — керосин VII, легкий VI и тяжелый V газойли.

Для коксовых камер характерен циклический график: коксование, охлаждение кокса, выгрузка его и разогрев камер. Когда работающие камеры заполнят на 70–80 % по высоте, их отключают. Продолжительность заполнения камеры сырьем и коксования зависит от коксуемости исходного сырья и составляет соответственно от 24 до 36 ч. Продолжительность цикла работы камер более 48 ч.

Камеру, заполненную коксом, продувают водяным паром, чтобы удалить жидкие продукты и нефтяные пары, направляемые вначале в колонну 6. При снижении температуры кокса до 400–405 °С поток паров IV отключают от колонны и направляют в абсорбер. До температуры 200 °С кокс охлаждают водяным паром, а затем в камеру подают воду до тех пор, пока не прекратится испарение воды в нагретой камере.

Охлажденный кокс выгружают из камер. Для выгрузки применяют гидравлический метод. В крупнотоннажных модернизированных УЗК для получения качественного электродного кокса в коксовые камеры вводят пары тяжелого газойля коксования (как дополнительный подвод тепла). Для этого часть тяжелого газойля из колонны 6 нагревают до температуры 520 °С и вместе со вторичным сырьем подают в камеры. Перегретый тяжелый газойль поступает в камеры и в течение 6 ч после прекращения подачи сырья.

Легкие углеводороды отправляют на гидроочистку. Тяжелый газойль — это сырье для игольчатого кокса. Целевой продукт — кокс.

Показатели качества

Коксы делятся:

• по содержанию серы на малосернистые (до 1 %), сернистые (до 1,5 %), сернистые (до 4 %) и высокосернистые (выше 4,0 %);

• по гранулометрическому составу — на кусковой (фракция с размером кусков свыше 25 мм), «орешек» (фракция 8–25 мм) и мелочь (менее 8 мм);

• по содержанию золы — на малозольные (до 0,5 %), среднезольные (0,5–0,8 %) и высокозольные (более 0,8 %).

Содержание серы в коксе зависит линейно от содержания ее в сырье коксования. Малосернистые коксы получают из остатков малосернистых нефтей или подвергнутых гидрооблагораживанию. Обратите внимание, что содержание серы в коксе всегда больше ее содержания в сырье коксования.

Игольчатый кокс. Структура такого кокса представлена в виде толстых игл или волокон, обладает анизотропией (зависимость физических свойств вещества от направления). В связи с хорошей графитируемостью, высокой термостойкостью, низким содержанием гетеропримесей, высокой удельной плотностью данный вид кокса резко отличается от рядового электродного кокса. Игольчатый кокс — важнейший продукт для получения высококачественных графитированных электродов. Потребность игольчатого кокса в металлургии возрастает. Игольчатый кокс производят на установках замедленного коксования с некоторыми изменениями параметров процесса и с использованием специального сырья: малосернистых ароматизированных дистиллятных остатков термического крекинга, газойлей каталитического крекинга, экстрактов масляного производства, тяжелой смолы пиролиза углеводородов.

В СССР в 1968 г. в Уфимском нефтяном институте начали создавать технологию получения игольчатого кокса. Было налажено производство опытных партий, наработано около 17 тыс. т продукции. Однако все работы были остановлены в перестройку. В настоящее время игольчатый кокс производят в Европе, США, Японии и других странах. В России в 2021 г. начали работу установки Омского НПЗ: установка проектной мощностью 75 тыс. т качественного сырья для игольчатого кокса и установка производства игольчатого кокса, модернизированная на базе установки замедленного коксования омского предприятия. Для производства игольчатого кокса необходимы более высокие по сравнению с коксованием нефтяных остатков температура на входе в коксовые камеры, давление, коэффициенты рециркуляции, а также специально подготовленное сырье, например, улучшенный тяжелый газойль каталитического крекинга (НПЗ, г. Омск).

4.3. Пиролиз

За рубежом пиролиз носит название «Steam Cracking» (крекинг в присутствии водяного пара, парокрекинг). Первые пиролизные установки в России

еще в 70-х гг. XIX в. позволяли получать пиролизом светильный газ из керосина. Процесс внедрен в США в 1941 г. для получения этилена. Затем в жидких пиролизных фракциях были обнаружены арены (бензол и толуол). На пиролизных установках получали бензол и толуол как сырье для производства взрывчатого вещества тринитротолуола в период Первой мировой войны. В настоящее время мировое производство этилена составляет около 120 млн т. Этиленовое производство — самое мощное в нефтехимии. В мире 59 % этилена перерабатывают в полиэтилен, 13 % — в винилхлорид, 13 % — в этиленоксид и этиленгликоль и 15 % — в другие продукты (например, этанол, этилбензол, альфа-олефины, винилацетат).

Пиролиз — жесткая форма термопереработки углеводородного сырья. Характеризуется термическим превращением углеводородов (алканов) при быстром повышении температуры сырья до 700–900 °С (вплоть до 1200 °С при пиролизе метана) и низком давлении до 0,03–0,12 МПа за время реакции 0,1–0,3 с в присутствии перегретого водяного пара и следующим за этим мгновенным понижении температуры продуктов реакции (режим закалки) до 370–420 °С в течение 0,02–0,03 с.

Цель пиролиза — получение олефинсодержащих газов. Побочным продуктом является пиролизная смола — жидкость широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных и ароматических углеводородов.

Сырье. Предпочтительно парафиновые углеводороды, сжиженные газы (пропан, бутан и др.), прямогонные бензиновые фракции 40–180 °С, рафинаты каталитического риформинга (после удаления из них аренов), а также тяжелое сырье — атмосферные 230–360 °С и вакуумные 370–470 °С газойли (дистилляты). Лучшим сырьем пиролиза для получения олефинов являются парафиновые углеводороды (алканы). При увеличении молекулярной массы алканов падает выход этилена. При пиролизе нефтяных дистиллятов (атмосферного 230–360 °С и вакуумного 370–470 °С газойлей) выход этилена уменьшается из-за большого содержания в сырье ароматических и нафтеновых углеводородов. В качестве сырья могут быть использованы сырая нефть и все нефтяные отходы.

Продукты. В зависимости от сырья выход этилена составляет, масс. %: из этана 83–86, из прямогонного бензина 24–32, из вакуумного газойля 18–24.

Химические реакции — это термическое превращение (крекинг) исходных углеводородов с образованием водорода, метана, этилена, пропилена и других олефинов. Установлено, что термический крекинг протекает в основном по радикально-цепному механизму через этапы: зарождение цепи, продолжение цепи. Свободные радикалы имеют высокую реакционную способность, так как содержат неспаренный электрон.

Факторы, влияющие на пиролиз: групповой и фракционный состав сырья, время реакционного контакта, соотношение водяного пара и сырья, интенсивность подвода тепла в реакционную зону и отвода тепла от продуктов реакции, температура на входе и выходе из реакционной зоны, давление процесса.

Варианты проведения пиролиза: с твердым теплоносителем, в перегретом водяном паре, в электроразрядной трубке, в вольтовой дуге, в системе с катализатором. Наиболее распространен в промышленности пиролиз в трубчатых печах.

Пиролизная печь. Печи (рис. 4.7) имеют вертикально расположенные трубные змеевики с многопоточным движением сырья.

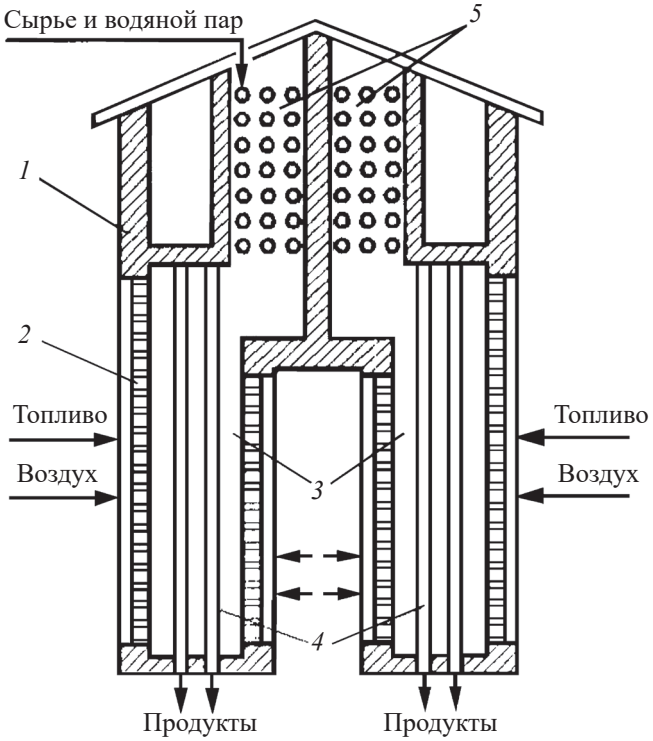


Рис. 4.7. Схема пиролизной печи [4, с. 608]:

1 — корпус; *2* — панельные горелки; *3* — радиантные камеры; *4* — вертикальные трубы; *5* — конвекционная камера

Многокамерные пиролизные печи имеют высокую производительность за счет объединения в одном корпусе печи нескольких топочных камер, в которых может быть установлено до 16 параллельно работающих вертикальных трубных змеевиков. Трубный змеевик изготавливают из труб разного диаметра, увеличивающегося к выходу из печи. Скорость потока в пиролизных змеевиках на выходе из печи может достигать 300 м/с и выше. Печные трубы для радиантной (реакционной) зоны трубчатых печей высокотемпературного пиролиза изготавливают из жаропрочных хромоникелиевых сталей, допускающих температуру стенки трубы до 1200 °С.

Закалочно-испарительный агрегат. Особенностью процесса пиролиза является следующее. В течение нескольких десятых долей секунды присходят

мгновенный нагрев сырья и его пиролиз, а далее необходимо быстро охладить продукты пиролиза. Цель охлаждения — затормозить нежелательные реакции образования кокса, водорода и др. Для мгновенного охлаждения применяют закалочно-испарительный агрегат, в котором от газообразных продуктов реакции с температурой пиролиза около 800 °С интенсивно отводится тепло и продукты реакции охлаждаются до температуры 370–420 °С. Охлаждение происходит за время, равное 0,015–0,030 с, однако не более 0,08 с. При увеличении времени охлаждения внутренняя поверхность трубок быстро покрывается коксом. Закалочно-испарительный агрегат — это трубчатый теплообменный аппарат. В трубки диаметром 32–38 мм одноходового трубного пространства поступает высокотемпературный пиролизный газ со скоростью до 200–300 м/с, который может нести с собой небольшие частицы кокса; пиролизный газ покидает агрегат с температурой 370–420 °С. В межтрубном пространстве закалочного аппарата испаряется вода (давление пара до 12–15 МПа). Внутри трубок закалочного агрегата образовавшиеся отложения кокса при ремонте агрегата выжигают, снимают механическим способом, т. е. струей воды высокого давления или пескоструйными устройствами.

Ректификационная колонна первичного фракционирования продуктов реакции. После закалочно-испарительного агрегата пиролизный газ иногда направляется в аппарат дополнительной дозакалки для охлаждения пиролизным маслом и далее с температурой 190–200 °С поступает в ректификационную колонну первичного фракционирования продуктов реакции. Нижняя секция этой колонны предназначена для промывки и дальнейшего охлаждения (стекающим жидким потоком — «закалочным» маслом) на каскадных тарелках продуктов реакции и конденсации тяжелых углеводородов. С низа колонны отводятся тяжелые жидкие продукты пиролиза (пиролизное тяжелое масло), а с верха получают газообразные продукты — пиролизный газ (пирогаз), направляемый в блок газоразделения для дальнейшей очистки, осушки и фракционирования углеводородов.

Пиролизный газ (другое название — пирогаз) содержит водород, углеводороды C_x–C_4 , водяной пар, вредные примеси CO, CO_2, H_2S. Этот газ поступает на блоки очистки (очистка от вредных примесей), осушки, газоразделения, где газ делят на водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен и бутилен-бутадиеновую фракцию. Из бутилен-бутадиеновой фракции выделяют бутадиен-1,3 как сырье для производства синтетического каучука. Алканы возвращают в виде рецикла на смешение с сырьем пиролиза.

Смола пиролиза (другие названия — пироконденсат, пиролизат) — это жидкие продукты пиролиза C_5 и выше. Выход пиролизной смолы увеличивается с утяжелением сырья пиролиза, например, при пиролизе этана 2–3 масс. % на сырье, при пиролизе пропан-бутановой фракции 8–12, для прямогонных легких бензинов до 145 °С 20–25, а для керосиногазойлевых фракций 35–40 масс. % от сырья. Однако выход пиролизной смолы снижается при высокотемпературном пиролизе при 850–900 °С. Интересно, что смола при пиролизе разного сырья имеет

примерно одинаковый углеводородный и фракционный состав, она содержит обычно 30–45 % ароматических углеводородов.

Имеется два варианта переработки пиролизной смолы.

1. Топливный вариант. Пиролизную смолу разделяют на две фракции — легкую и тяжелую. После гидрирования легкой фракции (в среде водорода для превращения нестабильных непредельных углеводородов) из нее получают так называемый гидростабилизированный бензин, используемый как высокооктановый компонент товарных бензинов. Тяжелая фракция направляется на смешение с котельным топливом.

2. Химический вариант. Фракционированием пиролизной смолы на 4–5 узких фракций получают изопрен, бензол, толуол и ксилолы, а также нафталин и сырье для технического углерода.

Принципиальная технологическая схема (рис. 4.8). Процесс пиролиза протекает в пирозмеевике трубчатой печи, который представляет собой обогреваемый реактор с постепенным повышением температуры по длине потока. В пирозмеевик подают водяной пар для уменьшения значения парциального давления сырья и снижения скорости вторичных реакций. При жестком пиролизе бензиновых фракций используют до 0,6 кг водяного пара на 1 кг сырья.

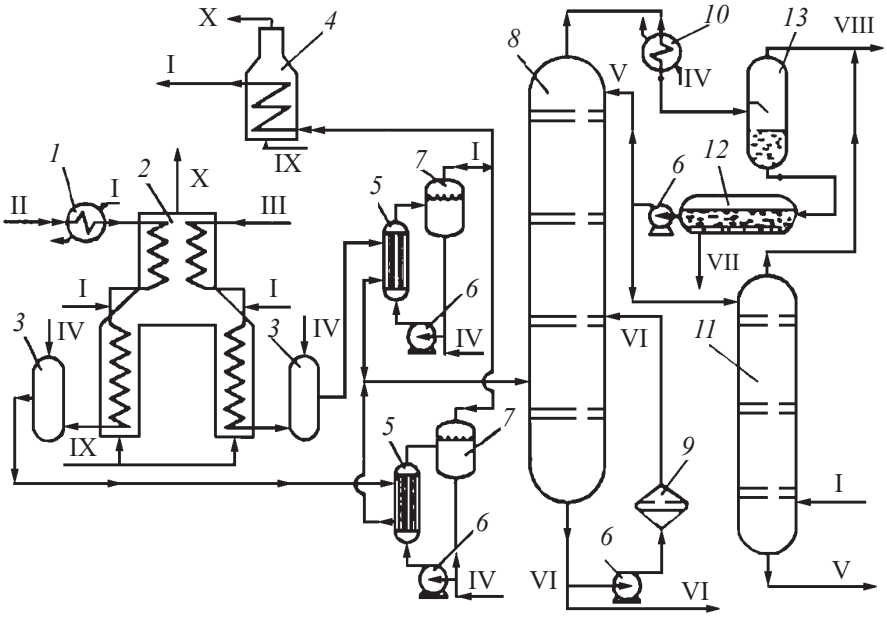


Рис. 4.8. Схема установки пиролиза бензина [3, с. 216]:

1 — паровой подогреватель; *2* — печь; *3* — закалочный аппарат; *4* — пароперегреватель; *5* — котел-утилизатор; *6* — насосы; *7* — паросборник; *8* — колонна первичной ректификации; *9* — фильтр; *10* — холодильник-конденсатор; *11* — отпарная колонна; *12* — отстойник; *13* — сепаратор; I — водяной пар; II — бензин; III — углеводородный газ; IV — вода; V — легкое масло; VI — тяжелое масло; VII — вода на очистку; VIII — газ пиролиза на очистку; IX — топливный газ; X — дымовые газы

Под давлением 1–1,2 МПа в паровой подогреватель 4 подают бензин II, затем он подогревается дымовыми газами в трубах конвекционной секции печи и смешивается с водяным паром I. Далее эта смесь поступает в трубы радиантной части змеевика печи. В печь пиролиза без подогрева поступает углеводородный газ III, подвергаемый пиролизу.

При температуре 840–850 °С из печи выводят реакционную смесь и подвергают быстрому охлаждению в закалочном аппарате во избежание полимеризации непредельных углеводородов. Закалочный аппарат представляет собой конденсатор смешения, в котором распыляют водный конденсат. Температура реакционной смеси снижается до 700 °С за счет теплоты испарения конденсата. Этой температуры достаточно, чтобы за несколько секунд пребывания реакционной смеси на участке от закалочного аппарата до котла-утилизатора не начались побочные реакции. В котле-утилизаторе происходит последующее понижение температуры до 400 °С, а тепло газов пиролиза используется для получения водяного пара высокого давления.

Парогазовую смесь из аппаратов 5 смешивают и направляют в колонну 8, в нижней части которой поглотительным маслом VI поток отмывают от кокса и сажи. Верхняя часть колонн орошается легким поглотительным маслом V, также получаемым на самой установке. Тяжелая часть смолы конденсируется в нижней части колонны. Часть смолы откачивается насосом и возвращается в нижнюю часть колонны 8 в качестве тяжелого поглотительного масла VI через фильтр 9, а оставшуюся часть выводят.

Из верхней части колонны 8 облегченная парогазовая смесь охлаждается до 30–35 °С при прохождении через холодильник-конденсатор, разделяется в сепараторе на газ пиролиза VIII и обводненный конденсат легкого масла V. Газ пиролиза направляют на компрессию и затем на газоразделение. Обводненный конденсат легкого масла направляют на отделение от воды VII в отстойнике, затем частично подают в верхнюю часть колонны 8, а другую часть откачивают с установки после отпаривания в колонне 11.

Материальный баланс пиролиза прямогонного бензина (масс. %): метановодородная фракция 19,5; этилен 29,0; пропилен 14,0; этан-пропановая фракция 4,6; бутилен-бутадиеновая фракция 11,5; жидкие продукты (C_5 и выше) 22,4.

Особенности пиролиза. Показатели пиролиза зависят от технической конструкции пиролизных печей. Пиролиз проводится обычно при высоких температурах (750–900 °С) и низком давлении на выходе из реактора — трубчатой печи (от 0,20–0,25 до 0,03–0,12 МПа). Температура сырьевой смеси на входе в реакционную зону трубчатой пиролизной печи должна быть 500–600 °С для обеспечения его минимального превращения в нагревательной зоне печи.

Для уменьшения образования нежелательных продуктов реакции скорость нагрева сырья и водяного пара должна быть достаточно большой и непременно возрастать по длине трубного змеевика от входа в печь до выхода из нее. Температура должна повышаться по длине змеевика при одновременном увеличении

скорости возрастания температуры. Температура дымовых газов в радиантной камере печи достигает 1700–1900 °С, газовые горелки позволяют регулировать величину теплонапряженности топочного пространства для достижения необходимого градиента температуры по длине трубного змеевика. Пиролиз в жестких условиях при температуре выше 850 °С требует специальной конструкции трубчатой печи. Основная тенденция в развитии трубного пиролиза — стремление сократить время пребывания сырья в трубчатой печи до 0,01–0,10 с (однако дальнейшее уменьшение времени контакта нежелательно из-за увеличения образования ацетилена). Выход этилена зависит от сырья. Из бензинового сырья при жестком пиролизе при температуре 870 °С и выше выход равен 24–32 масс. % при расходе водяного пара около 0,5 кг/кг сырья и степени превращения (конверсии) сырья за проход 85–90 %. Пиролиз этана позволяет получить до 48 % и более этилена при степени превращения сырья около 60 %.

Внедряется новый процесс «Миллисеконд» со временем реакции менее 0,1 с, который увеличивает выход этилена на 10–20 % по сравнению с пиролизом средней жесткости. Разрабатываются следующие процессы: плазмохимические процессы пиролиза углеводородов, пиролиз с применением катализаторов, пиролиз в присутствии водорода (гидропиролиз) и др.

Вывод. Установки пиролиза монтируют на заводах нефтехимического профиля. Все чаще используют в качестве сырья газойлевые фракции. Целевой продукт пиролиза — этилен, пропилен.

4.4. Получение сажи (технический углерод) и пека

Процесс получения нефтяных пеков (пекование) — новый внедряемый в нефтепереработку процесс карбонизации, проводимый при пониженном давлении, температуре 360–420 °С и длительной продолжительности. Кроме пека получают газы и керосино-газойлевые фракции.

Способы получения пеков:

- вакуумной перегонкой;
- компаундированием различных видов сырья;
- методом термической поликонденсации.

Классификация пеков по применению:

I. Пеки — связующие вещества.

II. Пропитывающие пеки.

III. Брикетные пеки связующие (для частичного брикетирования углей перед их коксованием, литейных коксобрикетов, коксобрикетов для цветной металлургии).

IV. Пеки, используемые для получения углеродных волокон.

V. Специальные пеки.

VI. Сырье коксования.

Производство технического углерода (процесс может рассматриваться как жесткий пиролиз) (рис. 4.9) — это процесс термообработки жидкого или газообразного высокоароматизированного углеводородного сырья (продуктов процессов коксования, экстракции, пиролиза, крекинга) при температурах свыше 1200 °С, низком давлении и малой продолжительности. Технический углерод (сажа) является, в отличие от нефтяного кокса, формой углерода, получаемого при более высокотемпературном термолизе углеводородного сырья (1200–2000 °С).

В качестве сырья наиболее широко используют нефтяной термогазойль и жидкие продукты коксохимии (фракции переработки каменноугольной смолы). Жидкое сажевое сырье представляет собой углеводородные фракции, выкипающие при температуре выше 200 °С и содержащие значительное количество ароматических углеводородов (60–90 масс. %).

Выход сажи возрастает с увеличением температуры термолиза и парциального давления углеводорода. Высокоароматизированные дистиллятные виды сырья с высокой плотностью дают высокий выход качественной сажи.

Получение сажи включает в себя стадии разложения сырья с образованием технического углерода, охлаждения сажегазовой смеси, улавливания из нее сажи с дальнейшей очисткой и грануляцией. Рассмотрим процесс получения сажи (рис. 4.9).

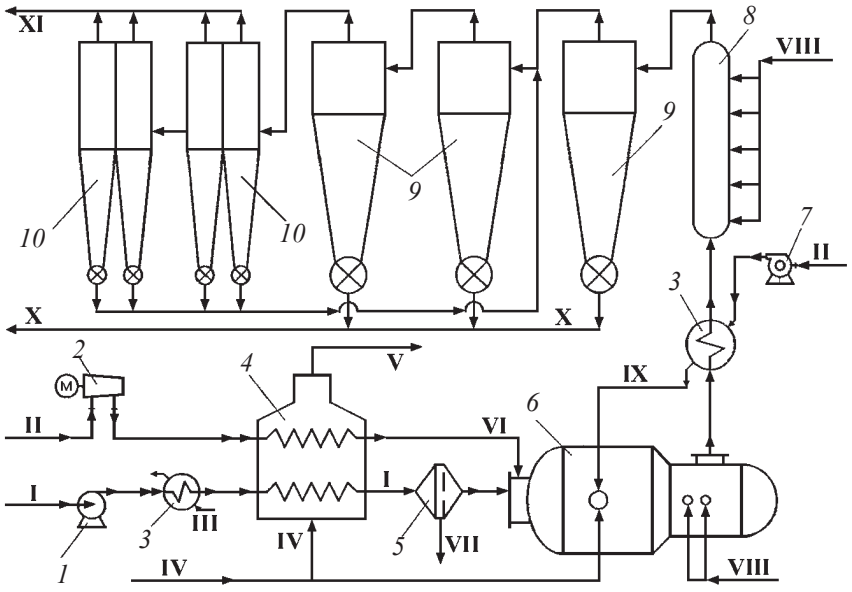


Рис. 4.9. Принципиальная технологическая схема производства активной печной сажи [3, с. 220]:

1 — насос; *2* — компрессор; *3* — теплообменник; *4* — печь беспламенного горения; *5* — фильтр тонкой очистки сырья; *6* — циклонный реактор; *7* — воздуходувка; *8* — холодильник-ороситель; *9* — циклон; *10* — рукавный фильтр для улавливания сажи; I — сырье; II — воздух; III — пар; IV — топливо; V — дымовые газы; VI — горячий воздух высокого давления; VII — кокс; VIII — вода; IX — воздух низкого давления; X — сажа; XI — газы на утилизацию

Основной аппарат — циклонный реактор, в котором протекают следующие процессы:

- топливо (или часть сырья) сгорает для создания необходимой температуры;
- сырье разлагается под действием температуры с образованием сажи;
- сажегазовая смесь охлаждается для предотвращения побочных процессов.

Сырье I, нагретое в теплообменнике до температуры 100–120 °С, проходит через змеевик печи для доведения температуры до 270–320 °С и через фильтры тонкой очистки сырья для удаления кокса VII, который образовался при нагревании сырья в печи, подается к сырьевым форсункам циклонного реактора. Всего установлено восемь реакторов, из которых 5–7 работают, а остальные находятся в ремонте или резерве. Мощность реактора по сырью 500 кг/ч. Иногда устанавливают три реактора повышенной производительности (до 1500 кг/ч сырья): два работают, один в резерве. В реактор подается как сырье I под давлением 0,8 МПа, так и сжатый, нагретый в печи воздух высокого давления VI для распыления сырья под давлением 0,5–0,7 МПа. Чтобы в реакторе сохранить рабочую температуру, в него подают топливо IV и воздух низкого давления IX, нагретый в воздухоподогревателе до температуры 300–400 °С. В реакторе при рабочей температуре 1250–1550 °С процесс протекает сотые доли секунды в зависимости от марки сажи. Чтобы прекратить реакции, в реакционную смесь на выходе из реактора впрыскивают воду VIII. Смесь сажи и дымовых газов, охлажденная до температуры 650–700 °С, из реактора проходит в воздухоподогреватель, затем в холодильник-ороситель. Охлажденную водой до 280 °С смесь сажи и дымовых газов сначала направляют в систему улавливания сажи, которая представлена последовательно установленными циклонами и восьмисекционным рукавным фильтром 10. Далее сажа X подвергается гранулированию. Газы XI из фильтров подаются на установку дожига. Выход сажи изменяется в пределах 42–60 масс. %.

Вывод. Из термических процессов хорошо отработан процесс пиролиза. В России начинают получать игольчатый кокс. Процесс пекования во многом подобен термическому крекингу и висбрекингу, но отличается более низкими показателями температуры и давления. Производство пеков расширяется, так как экологичный нефтяной пек начинает теснить с рынка сбыта каменноугольный пек. Самым крупным потребителем пеков являются производства анодов и графитированных электродов. Пек с температурой размягчения 65–90 °С широко используется в качестве связующего вещества и часто называется электродным пеком.

Процесс получения сажи можно рассматривать как жесткий пиролиз. Потребность в саже растет каждый год. Наиболее крупными потребителями сажи являются шинная и резинотехническая промышленность. Они потребляют более 90 % от всего производства сажи.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Представьте понятие термодеструктивных процессов.
2. Объясните влияние температуры и давления на процесс термолиза нефтяных продуктов.
3. Приведите принципиальную схему процесса термического крекинга.
4. Перечислите отличительные особенности висбрекинга от крекинга.
5. Определите целевые назначения установок термического крекинга и висбрекинга.
6. Приведите принципиальную схему пиролиза.
7. Перечислите известные виды пиролиза.
8. Объясните работу печи пиролиза.
9. Опишите механизм коксования нефтяных продуктов.
10. Перечислите основные показатели качества электродного кокса.
11. Объясните различия игольчатого и электродного кокса.
12. Перечислите потребителей игольчатого и электродного коксов.
13. Рассмотрите процесс жесткого пиролиза на примере производства сажи.

Глава 5. БИТУМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Битумы, от лат. *bitumen*, — горная смола. Имеются природные нефтяные битумы — твердые, вязкие минералы. Далее будем рассматривать искусственные битумы, получаемые в результате переработки нефтяного сырья. Битумы — это высокомолекулярные углеводородные соединения, содержащие углерод и водород в сумме более 90 % и небольшое количество азота, серы и кислорода. Битумы могут содержать небольшое количество никеля, железа, ванадия и др. Мировые мощности по производству нефтебитумов составляют около 112 млн т. На долю России приходится около 10 % от общемирового производственного потенциала.

5.1. Показатели свойств битумов

Относительная молекулярная масса соединений битумов находится в пределах от 300 до 40 000 и более. Единственный класс углеводородных соединений, которые можно выделить из битумов в чистом виде, это парафины. Поэтому анализ битумов затруднителен и неточен.

Групповой состав. В нефтяных битумах, согласно растворимости в определенных растворителях, выделяют следующие группы веществ:

• масла, молекулярная масса 100–500 ед., придают подвижность, текучесть, морозостойкость;

• смолы, молекулярная масса до 1000 ед., придают вяжущие свойства и пластичность, растворимы в нефтяных маслах, бензоле, эфире, хлороформе и уплотняющиеся при нагревании и кислотной обработке в асфальтены;

• асфальтены, молекулярная масса 1000–5000 ед. (наиболее высокомолекулярные соединения нефти), придают твердость, теплоустойчивость. Асфальтены растворимы в хлороформе, сероуглероде, не растворяются в спирте, эфире и ацетоне;

• карбены — высокомолекулярные вещества, образующиеся вследствие уплотнения асфальтенов, например, в присутствии серы;

• асфальтогеновые кислоты — кислые смолистые вещества, растворимые в спирте, хлороформе, плохо растворимые в бензине.

ГОСТы, ТУ и другие документы на битумы используют для оценки технических свойств битумов условные характеристики, набор которых определяется областью применения битума.

Характеристики

Пенетрация. В качестве основного классификационного показателя для битумов принята величина пенетрации. Пенетрация — глубина проникания калиброванной иглы в битум за определенное время при определенной нагрузке

и температуре. Используют прибор пенетрометр. Определяют при разных температурах, например при 25 °С, нагрузке 100 г и продолжительности 5 с глубину проникания калиброванной иглы в битум. Результат измеряют в десятых долях миллиметра по специальной шкале. Пенетрация является косвенной характеристикой вязкости, твердости битума.

Температура размягчения. Битум имеет аморфное строение и в отличие от кристаллических тел не имеет определенной температуры плавления. Переход от твердого состояния к жидкому характеризуется температурой размягчения. Температура размягчения битума в России определяется по методу «кольца и шара».

Дуктильность. Пластичность определяют растяжимостью (дуктильностью). Дуктильность — это степень возможного вытягивания битума в нить. Дуктильность определяют при температуре 25 и 0 °С на приборе дуктилометре. Величина дуктильности измеряется длиной (в см) нити битума в момент разрыва.

Температура хрупкости. Температуру хрупкости оценивают методом Фраасса. Тонкую стальную пластинку с нанесенным на нее расплавленным битумом охлаждают и периодически изгибают. Температура, при которой происходит появление трещин, принимается за температуру хрупкости. Температура хрупкости дорожных битумов повышается от –20 °С (БНД 200/300) до –6 °С (БНД 60/90). Разность между температурой размягчения и температурой хрупкости является интервалом пластичности битума.

Температурная стабильность битумов. Изменение температуры размягчения или пенетрации битумов определяют для оценки возможного изменения свойств битума (старения) при разогреве в хранилищах, сборниках, производстве продукции с использованием битума.

Индекс пенетрации. Это комплексная характеристика, отражающая взаимосвязь пенетрации и температуры размягчения битума. Значение величины индекса пенетрации устанавливают в зависимости от условий применения битумов. Величины индексов пенетрации приводятся в таблицах и могут быть определены по номограмме или вычислены по формуле

$$ИП = \frac{30}{1 + 50 \cdot A} - 10, \tag{5.1}$$

$$A = \frac{2{,}9031 - \lg П}{T - 25}, \tag{5.2}$$

где П — пенетрация при 25 °С, 0,1 мм; Т — температура размягчения, °С.

Считают, что этот показатель является отражением коллоидной структуры битума.

Низкотемпературный индекс пенетрации $ИП_Н$ вычисляют как отношение значений пенетрации при 0 и 25 °С ($П_0/П_{25}$). Данный показатель характеризует температурную чувствительность вязкости битумов в интервале 25–0 °С, этим температурным интервалом отличается от обычного индекса пенетрации.

Адгезия — это прочность прилипания к скелетообразующим материалам органоминерального композита. Адгезионные свойства являются важной характеристикой связующего вещества. Битумы относят к связующим материалам.

Связующее вещество — это вещество, удерживающее другие материалы вместе, образуя связное целое механически, химически, путем адгезии или сцепления. Способность битума удерживаться на поверхности каменного материала определяется воздействием кипящей воды в течение 30 мин.

Битум при нагревании обратимо разжижается и становится жидкой смесью, в этом состоянии битум смачивает другие материалы. Материалы, пропитанные битумом, водостойки (гидрофобны), морозостойки, стойки к кислотам и щелочам, но не стойки к органическим растворителям.

Современная модель строения битума — это дисперсная система. Масла и смолы являются дисперсионной средой, асфальтены — дисперсной фазой. В зависимости от степени агрегирования и пептизации нефтяные битумы образуют различные мицеллярные системы: золи, золи-гели, гели.

5.2. Классификация битумов

В зависимости от области применения битумы классифицируют на дорожные, изоляционные, строительные, кровельные, специального назначения.

Наибольший объем производства (70 % производства битумов на НПЗ) приходится на дорожные битумы, которые подразделяются на вязкие и жидкие.

Дорожные битумы. Вязкие битумы используют для выполнения основных дорожных работ — для приготовления асфальтобетонных смесей, изготовления верхнего слоя дорожного покрытия. Применение жидких битумов способствует уменьшению нагрева материалов и продлению сезона работ. Для этих целей используют битумы классов СГ (среднегустеющие) и МГ (медленногустеющие), это продукты разжижения вязких битумов различными жидкими нефтепродуктами, нефтяные остатки перегонки нефти.

Кровельные битумы. Битумы используют для производства рубероида и водоизоляционного картона. Кровельные битумы подразделяются на пропиточные и покровные.

Строительные битумы. Строительные битумы получают окислением нефтяных остатков прямой перегонки нефти или смеси остатков с асфальтами деасфальтизации и экстрактами очистки масел. Также производят компаундированием окисленных и неокисленных нефтяных остатков. Строительные битумы составляют около 25 % от общего производства битумов.

Изоляционные битумы. Применяют для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии. При покрытии стальных труб на поверхность металла сначала наносят тонкий (адгезионный) слой маловязкого битума, а затем более твердого.

Битумы специального назначения. В небольшом количестве производят битумы специального назначения для лакокрасочной и шинной промышленности, например, рубракс. Температура размягчения выше 100 °С, выпускается Ухтинским НПЗ из уникальной ягерской нефти.

5.3. Производство нефтяных битумов

Для производства нефтяных битумов используют три способа: концентрирование тяжелых нефтяных остатков путем их перегонки под вакуумом (остаточные битумы); окисление воздухом тяжелых нефтяных остатков (окисленные битумы); компаундирование остаточных и окисленных битумов и различных тяжелых остатков (компаундированные битумы).

Сырье. Упрощенные схемы получения основного сырья для битумов представлены на рис. 5.1. Сырьем являются остаточные продукты других процессов переработки нефти (термический крекинг, производство масел (асфальт деасфальтизации или просто асфальт)), смолы пиролиза, крекинг-остатки и др. Можно сказать, что в настоящее время все нецелевые продукты (отходы) — это сырье для производства битумов. Оптимальным сырьем для производства битумов являются гудроны, остатки из асфальто-смолистых нефтей нафтенового или нафтено-ароматического состава. Битумы, получаемые окислением крекинг-остатков, содержат большое количество карбенов и карбоидов, которые нарушают однородность битумов и несколько снижают качество. Чем больше парафинов, тем хуже качество получаемых битумов. Известно, что чем выше в нефти отношение асфальтенов к смолам и ниже содержание твердых парафинов, тем лучше качество получаемых из них битумов и проще технология их производства.

Остаточные битумы. Во Франции 85 % производимого битума — остаточные битумы. Для получения остаточных битумов используют сырье с малым содержанием парафинов и большим содержанием асфальто-смолистых веществ, которые в достаточном количестве присутствуют в тяжелых высокосмолистых сернистых нефтях. В процессах вакуумной перегонки и деасфальтизации получают остаточные и осажденные битумы. Главное назначение первого из этих процессов — извлечение дистиллятных фракций для выработки моторных топлив, а второго — подготовка сырья для производства базовых масел. При этом отходы или побочные продукты данных процессов — гудрон перегонки и асфальт деасфальтизации — соответствуют требованиям по сырью в производстве битумов, их используют в качестве сырья в производстве окисленных битумов. Характерные признаки остаточных битумов по сравнению с окисленными: высокая плотность, сопротивление разрыву (больше растяжимость), чувствительность к изменению температуры, мягкие легкоплавкие продукты (меньше пенетрация).

Для производства остаточных битумов может применяться двухступенчатая вакуумная перегонка мазута (рис. 5.2).

Рис. 5.1. Упрощенные схемы получения основного сырья (остаток) для битумов

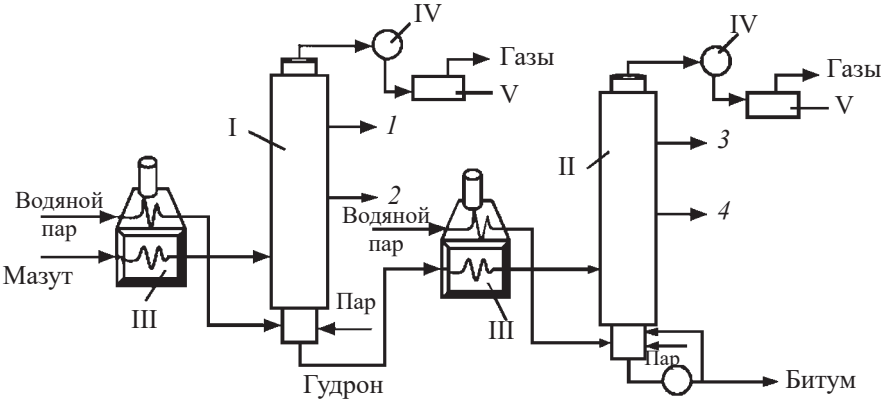


Рис. 5.2. Технологическая схема двухступенчатого процесса вакуумной перегонки мазута:

1, *2*, *3*, *4* — фракции дистиллята; I, II — вакуумные колонны I и II ступеней перегонки; III — трубчатые печи; IV — холодильники; V — конденсатосборники

В первой колонне поддерживается температура 385–390 °С. Остаточное давление в зоне испарения 15–20 кПа. Иногда на АВТ имеется дополнительная вакуумная колонна, как в данном рассматриваемом случае. Остаток перегонки в первой колонне нагревают во второй трубчатой печи до 390–430 °С и направляют во вторую колонну. Расход водяного пара на двух колоннах составляет около 5–6 % от массы перерабатываемого мазута.

Окисление битумов. Это основной способ получения битумов в России. Он основан на реакциях уплотнения при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха, приводящих к увеличению концентрации асфальтенов. Асфальтены повышают температуру размягчения битумов. Также при окислении получаются смолы, которые улучшают адгезионные и эластичные свойства товарного продукта. При окислении тяжелых нефтяных остатков часть масел превращается в смолы, часть смол переходит в асфальтены. Таким образом, количество смол остается неизменным.

Окислением кислородом воздуха различных нефтяных остатков и их композиций при температуре 180–300 °С, атмосферном давлении получают окисленные битумы. Обычно температуру поддерживают на уровне 250–280 °С. Чем больше расход воздуха, тем меньше требуется времени на окисление.

Для производства окисленных битумов БашНИИНП предложено классифицировать нефти по содержанию (масс. %) в них асфальтенов (А), смол (С) и твердых парафинов (П). Окисленные битумы получают в аппаратах периодического и непрерывного действия.

Основными параметрами процесса являются температура, расход воздуха и давление. Для этого применяют реакционные аппараты различных типов: кубы (периодического и непрерывного действия), трубчатые и барботажного типа реакторы. При получении строительных битумов предпочтительнее использовать трубчатые реакторы, при получении дорожных — окислительные колонны.

Рассмотрим производство окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа (рис. 5.3).

Выгодно окислительную установку иметь рядом с АВТ, так как не требуется нагревать сырье перед вводом в реактор окисления. Итак, вводят непрерывно сырье с температурой 140–200 °С в реактор колонного типа 2. В этот же реактор подают сжатый воздух и битум-рециркулят. Сверху колонны подают водяной пар и воду для регулирования температурного режима и понижения концентрации кислорода. Окисление сырья в колонне протекает в барботажном режиме при температуре 240–270 °С.

Поток сырья, направляемый в реакторы змеевикового типа, сначала поступает с температурой 260–270 °С в смеситель, где смешивается со сжатым воздухом и битумом-рециркулятом, и эта смесь подается в змеевиковый реактор. Процесс окисления сырья кислородом воздуха начинается в смесителе в пенном режиме и продолжается в змеевике реактора. Для съема тепла экзотермической реакции окисления в межтрубное пространство реактора вентилятором подается воздух.

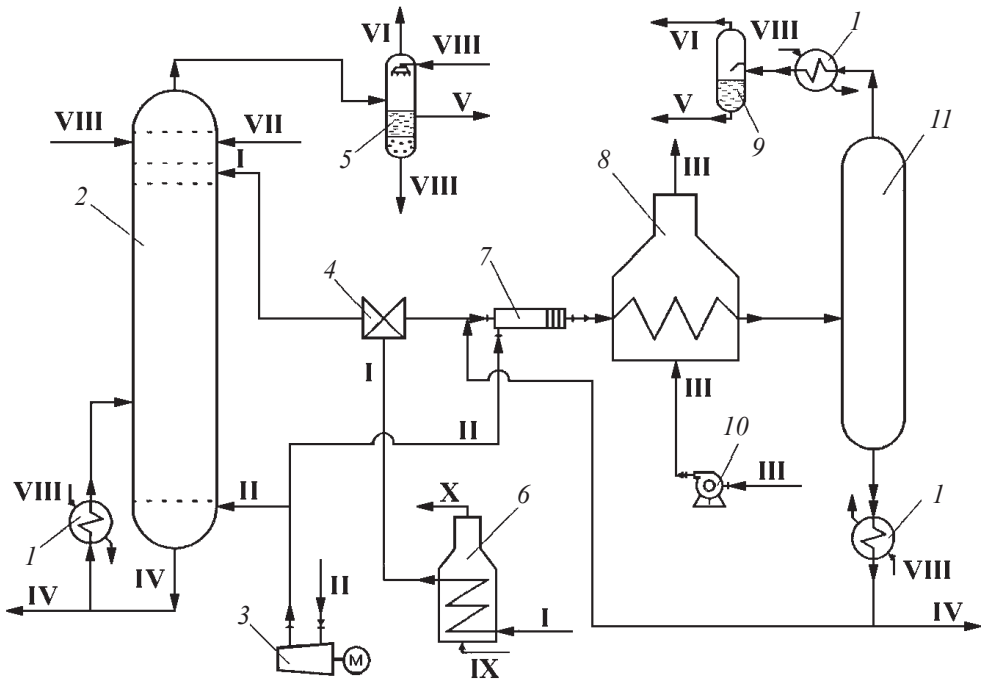


Рис. 5.3. Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа [3, с. 222]:

1 — теплообменник; *2* — окислительная колонна; *3* — компрессор; *4* — кран; *5* — сепаратор смешения; *6* — печь; *7* — смеситель; *8* — змеевиковый реактор; *9* — сепаратор; *10* — вентилятор; *11* — испаритель; I — сырье; II — сжатый воздух; III — воздух на охлаждение змеевикового реактора; IV — битум; V — черный соляр; VI — газы в печь; VII — водяной пар; VIII — вода; IX — топливный газ; X — дымовые газы

Смесь продуктов окисления из реактора поступает в испаритель для отделения газов от жидкости. Отработанный воздух, газообразные продукты окисления, пары нефтепродуктов и воды направляются через конденсаторы-холодильники (воздушного охлаждения) в сепаратор 5. С верха сепаратора несконденсировавшиеся газы и пары направляются в печи дожига. «Черный соляр» (так называют конденсат) после отделения воды, используют как котельное топливо. Охлажденный битум поступает в битумораздаточники, при этом выход строительных битумов составляет до 96 масс.%, а окисленных — до 98 масс. %. На одной установке имеются реакторы двух типов. Это позволяет одновременно получать разные марки битумов.

Окисление в трубчатых реакторах (рис. 5.4). Сырье нагревают в трубчатой печи до 200–210 °С и подают вместе с воздухом (давление 0,7–0,8 МПа) в реактор. Трубный пучок расположен вертикально. Окисление проходит в пенном режиме. На разделение на газ и жидкость в испаритель передается газожидкостная смесь из реактора.

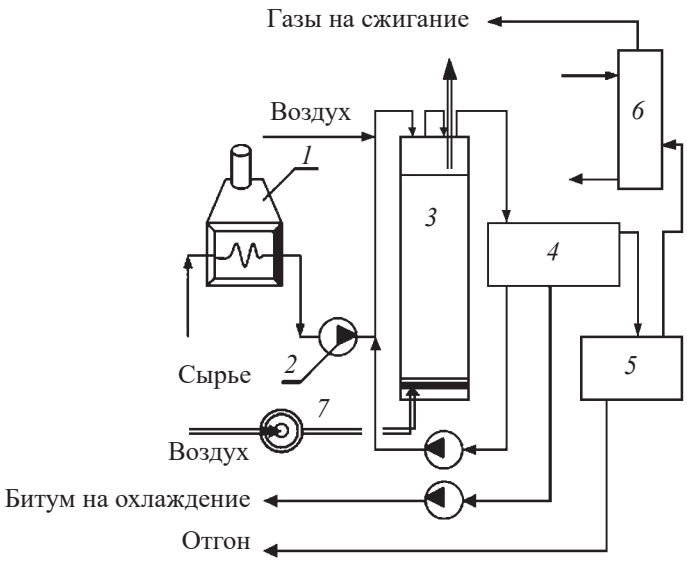


Рис. 5.4. Технологическая схема битумной установки с трубчатым реактором:

1 — трубчатая печь; *2* — насос; *3* — реактор; *4* — испаритель; *5* — сепаратор; *6* — скруббер; *7* — воздуходувка

Газы направляются в сепаратор, где происходят частичная конденсация и выделение конденсата («черный соляр»). Далее газы проходят скруббер, орошаемый дизельным топливом, откуда направляются в специальное топочное устройство на обезвреживание.

Получают строительные битумы при температуре 270–280 °С и содержании кислорода в газах окисления 3–4 об. %.

Компаундированные битумы. Смешением различных окисленных и остаточных битумов, а также нефтяных остатков и дистиллятов между собой получают компаундированные битумы. Компаундирование осуществляют на специальных установках, используя циркуляционный способ. Приготовление производится в смесительных резервуарах; в аппаратах с перемешивающимися устройствами (мешалки); в трубопроводах.

Способ приготовления товарной продукции многократной циркуляцией через смесительные резервуары предполагает подачу компонентов с технологических установок в отдельные резервуары. В резервуарах компоненты анализируются, затем насосами в нужных количествах подаются в смесительный резервуар. Для усреднения смесь из резервуара забирается насосами и прокачивается по схеме резервуар — насос — резервуар до тех пор, пока не будет получена однородная смесь, соответствующая требуемому качеству. При необходимости в нее добавляется тот или иной компонент для достижения товарных показателей.

Условия перемешивания можно улучшить дополнительным оборудованием. Резервуары оборудуют специальными устройствами, «пауками», с расположенными на них инжекторами-смесителями, а также подъемными трубами, через которые продукт закачивают на определенную высоту от днища, и др.

Выводы. Битумы — крупнотоннажные продукты нефтепереработки. Используют в разных областях применения (кровельные, строительные, изоляционные и т. д.). Технологические схемы производства нефтяных битумов достаточно простые, позволяют одновременно получать разные марки битумов.

Производство нефтяных битумов является одним из термических процессов нефтепереработки.

Обзор термических процессов, которые были рассмотрены в главах 4 и 5, приведен в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Термические процессы переработки нефти (термолиз) без применения катализаторов

Тип процесса, сырье	Назначение, целевой продукт	Параметры процесса		
		T, °C	*P*, МПа	Время
Термический крекинг *Сырье* Предпочтительно ароматизированные высококипящие дистилляты: тяжелые газойли, тяжелые смолы пиролиза, экстракты селективной очистки масел	Устаревшая цель — получение бензина. Современная цель — термоподготовка дистиллятных видов сырья: — установок коксования; — производства термогазойля, т. е. сырья для получения сажи (технического углерода); — сырья для получения игольчатого кокса. Целевой продукт: — термогазойль (200–480 °C); — дистиллятный крекинг-остаток. Также получают газ, бензиновую фракцию	500–550 Немного выше	2–4 6–8 для получения игольчатого кокса	Минуты Минуты
Легкий крекинг или висбрекинг *Сырье* Обычно гудрон, мазут, тяжелые нефтепродукты, тяжелые нефти	Цель — снижение вязкости тяжелых продуктов. Целевой продукт: — тяжелый вакуумный газойль, это сырье для получения термогазойля или электродного кокса;	440–500	1,4–3	1,5–2 мин

Продолжение табл. 5.1

Тип процесса, сырье	Назначение, целевой продукт	Параметры процесса		
		T, °C	*P*, МПа	Время
	— сырье для процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга или термического крекинга. Также получают легкий вакуумный газойль — разбавитель гудрона, тяжелый висбрекинг-остаток, сырье для пека, для коксования	Висбрекинг в реакторе		
		430–450	1,4–3,5	10–15 мин
		Печной висбрекинг		
		480–500	1,4–3,5	1,5–2 мин
		В России печной висбрекинг не применяется из-за качества сырья		
Коксование *Сырье* Особо тяжелое сырье, гудрон и др.	Цель — получение нефтяного кокса, увеличение выхода светлых продуктов. Целевой продукт: — электродный кокс (выход 10–40 %); — светлые продукты (бензин, газойли, выход 50–70 %)	470–510	0,2–0,6	Часы
Пиролиз *Сырье* Газообразные и жидкие углеводороды — это газы, легкие бензиновые фракции, газовые конденсаты, рафинаты каталитического риформинга, реже керосино-газойлевые фракции	Основная цель — получение газа с высоким содержанием непредельных углеводородов для нефтехимической промышленности. Целевой продукт — этилен, пропилен, бутан-бутадиеновая фракция. Также получают из жидких продуктов ароматические углеводороды и смолу пиролиза как сырье для производства сажи, пеков, коксов	750–800	Низкое	Доли минуты
Технический углерод (сажа) *Сырье* Нефтяной термогазойль и жидкие продукты коксохимии	Основная цель — сажа для шинной и резинотехнической промышленности и др.	1200–2000	0,8	Сотые доли секунды

Окончание табл. 5.1

Тип процесса, сырье	Назначение, целевой продукт	Параметры процесса		
		T, °C	*P*, МПа	Время
Процессы карбонизации, получение пека *Сырье* Ароматизированные продукты — это смолы пиролиза и малосернистые дистиллятные крекинг-остатки	Основная цель — получение заменителя каменноугольного пека в виде дешевого экологически безопасного нефтяного пека. Целевой продукт — нефтяной пек	250–300	0,1–0,5	0,5–10 ч
Получение битумов *Сырье* Гудроны, мазуты тяжелых нефтей, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков и другие тяжелые нефтяные остатки	Основная цель — производство вяжущих веществ. Целевой продукт — битум разного назначения	Окисленные битумы, расход воздуха 2,8–5,5 $м^3/м^2 \cdot мин$		
		240–270	0,3–0,8	До 12 ч
		Остаточные битумы, перегонка под вакуумом 390 °C, 15–20 кПа		

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие виды органических соединений можно выделить из битумов?
2. Перечислите качественные показатели битумов.
3. Дайте определение пенетрации.
4. Дайте определение температуры размягчения.
5. Объясните, как работает битум — связующее вещество, например, в минеральном порошке, асфальтобетоне, мастике.
6. Составьте классификацию битумов.
7. Перечислите наилучшее сырье для битумов и объясните, по каким показателям сделан выбор.
8. Дайте определение остаточным битумам и представьте схему его производства.
9. Перечислите направления использования битумов.
10. Обоснуйте разное качество битумов, получаемых разными способами.

11. Перечислите способы получения битумов и выделите способ, превалирующий в России и за рубежом.

12. Приведите способ для регулирования температуры экзотермической реакции окисления битумов.

ГЛАВА 6. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

6.1. Особенности процесса

Рассмотрим отличия каталитического риформинга от процессов каталитического крекинга и термического крекинга.

Известно, что термический крекинг протекает при температуре около 500 °С без катализаторов. Каталитический крекинг происходит при температуре около 500 °С при контакте с алюмосиликатным катализатором в течение нескольких секунд. Однако наличие указанного катализатора не вызывает принципиально новых реакций по сравнению с термическим крекингом. Температурный режим каталитического крекинга не мягче, но продолжительность реакции существенно меньше.

Слово «риформинг» в переводе с английского — переделывать, улучшать. Риформинг происходит примерно при температуре каталитического крекинга, однако изменена система окислительной регенерации катализатора и используют другой, более селективный катализатор. При высокой температуре процесса (около 500 °С) сырье сразу бы испарилось, если бы не проводился процесс под давлением. Основные реакции протекают со значительным поглощением тепла, поэтому требуется нагревание. Следовательно, каталитический риформинг можно отнести к термокаталитическим процессам. Однако при каталитическом риформинге в качестве продукта получается в большом количестве водородсодержащий газ и сам процесс идет в присутствии водорода. Процессы, в которых совмещают использование водородсодержащего газа и катализатора, называются гидрокаталитическими процессами или гидрогенизационными каталитическими процессами. Процесс риформинга относят к гидрогенизационным процессам реформирования (улучшения) нефтяного сырья.

Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:

- каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг);
- каталитическая изомеризация легких C_5–C_6 алканов.

Каталитический риформинг позволяет превратить низкооктановое сырье (прямогонные бензины) в высокооктановый компонент — риформат (высокооктановый компонент товарных бензинов). Отмена использования антидетонаторов на основе свинца в XX в. повысила роль каталитического риформинга в производстве неэтилированных бензинов. Основная цель риформинга — производство высокооктановых компонентов автомобильных бензинов из низкооктановых тяжелых бензинов за счет их ароматизации — совсем недавно ушла в прошлое

из-за ужесточения норм по содержанию аренов (ароматических соединений) в топливе. В настоящее время основная цель каталитического риформинга — получать ароматические углеводороды, бензол, толуол, ксилолы и водородсодержащий газ для нефтехимии.

Сырье. В качестве сырья каталитического риформинга используют бензиновые фракции 62–180 °С (иногда и выше). При этом для получения компонентов высокооктановых бензинов чаще используют фракции 85–180 °С, соответствующие углеводородам C_7–C_{10}, а для получения ароматических углеводородов — более узкие (62–85 °С — для получения бензола, 62–105 °С — бензола и толуола, 105–140 °С — ксилолов). При производстве ароматических углеводородов из широкой фракции 62–180 °С из риформата выделяют бензол и толуол, а к остатку добавляют головную фракцию (н. к. — 62 °С) и высокооктановые добавки. Правда, в этом случае исключается возможность получения ксилолов из всего сырья, подвергнутого такой переработке.

Продукты:

• катализат — высокооктановый компонент товарных бензинов;

• концентраты для производства индивидуальных ароматических углеводородов;

• водородсодержащий газ — газ с содержанием водорода 75–90 % для процессов гидроочистки, гидрокрекинга, гидродеалкилирования, изомеризации;

• углеводородный газ — содержит в основном CH_4 и C_2H_6, служит топливом печей на НПЗ.

В результате процесса образуется избыточное количество водорода, который в 10–15 раз дешевле водорода, получаемого иными способами на специальных установках. Получение водорода чистотой до 90 % позволяет на НПЗ широко внедрять в нефтепереработке и другие гидрогенизационные каталитические процессы, которые протекают в присутствии водорода.

В 1911 г. в России были предложены для дегидрогенизации нафтеновых углеводородов количественно при температуре выше 300 °С платиновые и палладиевые катализаторы (Н. Д. Зелинский) и оксиды металлов (В. Н. Ипатьев и Н. Довгелевич). С 1940 г. процесс широко внедряется в США и Германии. В 1949 г. (фирма «ЮОП») начала работать первая установка с монометаллическим алюмоплатиновым фторированным катализатором — платформинг. В СССР в 1955 г. была построена первая опытная установка на Краснодарском НПЗ, в 1959 г. — опытно-промышленная установка на Уфимском НПЗ. В 1962 г. уже были введены в строй укрупненные установки риформинга на Новокуйбышевском НПЗ и Московском НПЗ с использованием отечественного алюмоплатинового катализатора с получением риформата с октановым числом 75. С 1980 г. началось строительство крупных установок с использованием платинорениевого и биметаллических катализаторов с получением риформата с октановым числом 95. На начало XXI в. ориентировочные мощности установок каталитического риформинга составляли в мире 480 млн т/год.

6.2. Катализаторы, химические реакции процесса

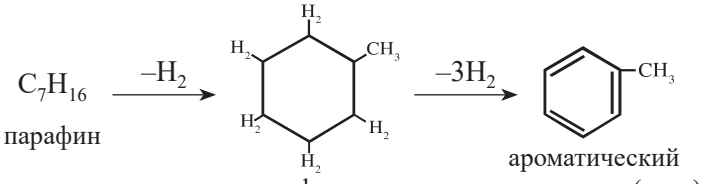
Катализаторы. В процессе каталитического риформинга используются катализаторы, основой которых является платина, равномерно распределенная на носителе — оксиде алюминия, промотированном хлором (в некоторых случаях фтором). Диспергированная на поверхности носителя платина является катализатором реакций гидрирования-дегидрирования, а носитель, галоидированный оксид алюминия, — катализатором реакций кислотно-основного типа — изомеризации, циклизации, крекинга. Разработанные технологии приготовления современных катализаторов риформинга направлены на получение катализаторов с максимальным содержанием электронодефицитной платины Ptσ (это часть высокодисперсной нанесенной на носитель платины, которая по своим физическим, адсорбционным и химическим характеристикам не соответствует характеристикам металлической платины).

Характерной особенностью электронодефицитной платины является ее способность образовывать прочную хемосорбционную связь с молекулами воды (реакция с водой является маркером наличия такой платины). Наиболее активные и стабильные современные промышленные катализаторы содержат в своем составе до 55 % Ptσ от общего содержания платины в катализаторе. Скорость реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов с участием платины Ptσ в 10–15 раз выше скорости с участием металлической платины. Электронодефицитная платина Ptσ входит в состав поверхностных комплексов катализаторов. Окислительная регенерация алюмоплатинового катализатора заключается в выжигании коксовых отложений с поверхности катализатора кислородом (от 0,5 до 2,0 об. %) инертной смеси при температуре 300–500 °С. Время выжигания — до 6 суток. Катализаторы регенерируют непосредственно в реакторе. За время эксплуатации катализатора около 1 % платины теряется.

Полиметаллические катализаторы (срок службы 6 лет) требуют глубокой очистки сырья до содержания не более, масс. %: серы — 0,00005; азота — 0,0001; воды — 0,001. Содержание таких компонентов, как свинец, сурьма и медь, не более нескольких миллиграммов на тонну.

Химические реакции процесса. В состав широкой фракции бензина входят более 150 углеводородов: парафиновые, нафтеновые, арены (бензол, толуол, ксилол). В процессе риформинга на выбранных катализаторах протекают следующие химические реакции.

Дегидрирование нафтеновых углеводородов в ароматические, реакции дегидроциклизации



$$C_6H_{14} \xrightarrow{-H_2} C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6 + 3H_2 + 221 \text{ кДж/моль.}$$

Реакции изомеризации

а) Изомеризация пятичленных циклоалканов в производные циклогексана:

$$C_5H_9–CH_3 \rightarrow C_6H_{12} – 15{,}9 \text{ кДж/моль.}$$

б) Изомеризация н-алканов в изоалканы:

$$CH_3–(CH_2)_3–CH_3 \rightarrow CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}–CH_2–CH_3$$

н-парафин изомер

$$\text{н-}C_6H_{14} \longrightarrow \text{i-}C_6H_{12} – 5{,}8 \text{ кДж/моль.}$$

Реакции гидрокрекинга (реакции деструктивного гидрирования)

$$\underset{\text{парафин}}{C_9H_{20}} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{парафин}}{C_4H_{10}} + \underset{\text{парафин}}{C_5H_{12}}$$

Дегидрирование алканов в алкены

$$C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_{12} + H_2 + 130 \text{ кДж/моль.}$$

Основой процесса каталитического риформинга бензинов являются реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов. Это реакции дегидрирования шестичленных и дегидроизомеризации пятичленных нафтеновых углеводородов, дегидроциклизация парафиновых углеводородов. Кроме того, второй по значимости в процессе каталитического риформинга является реакция изомеризации углеводородов. При каталитическом риформинге протекают также реакции раскрытия пятичленного кольца нафтенов с образованием соответствующих парафиновых углеводородов. Все вышеперечисленные реакции ведут к увеличению октанового значения бензинов. Гидрокрекинг способствует появлению соединений с низкой молекулярной массой. Уменьшение массы алканов приводит к увеличению октанового числа. Однако появление значительного числа газообразных продуктов ведет к уменьшенному выходу бензина. Это значит, что влияние гидрокрекинга должно быть как можно меньше. С этой целью риформинг производят при низких показателях давления. В результате выход равновесных аренов возрастает.

6.3. Технологическое оформление

Подавляющее большинство установок риформинга описывают тремя разновидностями технологий. Выделяют три следующих основных способа осуществления процесса каталитического риформинга бензиновых фракций:

1. Полурегенеративный процесс. В России практически все установки каталитического риформинга работают в полурегенеративном варианте**.** Технологические параметры работы установок риформинга по полурегенеративному варианту: давление — от 1,3 до 3,0 МПа; температура — от 480 до 530 °С; октановое число колеблется от 94 до 100; выход риформата — от 80 до 88 масс. %.

2. Циклический процесс. Этот тип технологии, циклический, применяется в основном на заводах США и характеризуется более жесткими условиями проведения процесса (давление 0,9–2,1 МПа, температура 505–550 °С) и, как следствие, небольшими межрегенерационными циклами (от 40 до 5 суток). Октановое число риформата — от 95 до 103. К циклическому варианту относятся процессы пауэрформинга и ультраформинга.

3. Процесс с непрерывной регенерацией катализатора. Третий тип технологии каталитического риформинга представляет собой процесс с непрерывной регенерацией катализатора. Протекает непрерывный процесс в четырех реакторах, расположенных один над другим или рядом друг с другом; производят непрерывный отвод для регенерации части катализатора в отдельном изолированном регенераторе с применением схемы циркулирующего (движущегося) катализатора между реакторами и регенератором. Данная технология наиболее прогрессивна, она позволяет работать в лучших термодинамических условиях (давление 0,35–0,90 МПа, температура — до 550 °С) без остановки на регенерацию (межремонтный пробег установок риформинга достигает 3 лет и более) и достигнуть максимального октанового числа риформата (102–104). Это процессы фирмы «Французский нефтяной институт» — IFP. Первая установка запущена в 1971 г. В настоящее время работает около 170 установок, в том числе и в России.

Установка каталитического риформинга прямогонных бензинов с непрерывной регенерацией катализатора представлена на рис. 6.1.

Четыре реактора риформинга (Р-1) расположены друг над другом и связаны между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реактора четвертой ступени катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом подается в бункер регенерации 1. Регенератор Р-2 имеет три технологические зоны: в верхней (при мольном содержании кислорода менее 1 %) производится выжиг кокса, в средней (при содержании кислорода 10–20 % и подаче хлорорганического соединения) — окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливается в токе сухого воздуха. В регенераторе разобщение зон гидравлическое. Процесс регенерации автоматизирован, осуществляется непрерывный процесс риформинга.

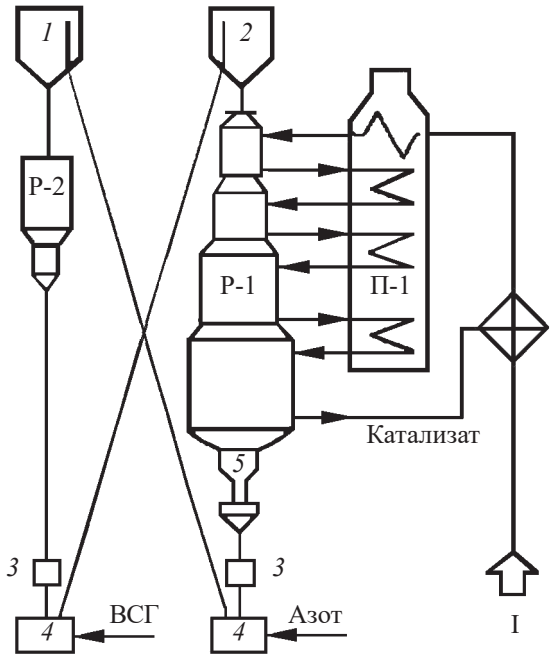


Рис. 6.1. Схема установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора:

1 — бункер закоксованного катализатора; *2* — бункер регенерированного катализатора; *3* — шлюз; *4* — дозатор; 5 — разгрузочное устройство; Р-1 — реакторы; Р-2 — регенератор; П-1 — печь; I — гидроочищенное сырье

На этой установке при давлении 0,8 МПа выход катализата с октановым числом 100 достигает 83,5; выход водородсодержащего газа 12,5 %, в том числе водорода 2,8 %.

Продукт, получаемый в результате каталитического риформинга прямогонного бензина, содержит от 30 до 60 масс. % ароматических углеводородов. Остальную часть составляют нафтены и парафины. Обращаем внимание, что ароматические соединения, нафтены и парафины образуют азеотропные смеси (нераздельнокипящие). В настоящее время для выделения ароматических соединений из данной смеси (катализата) используют экстракцию, например, водным раствором триэтиленгликоля или тетраэтиленгликоля (рис. 6.2).

Технологическая схема установки экстракции ароматических углеводородов триэтиленгликолем (ТЭГ) из катализата фракции, выкипающей при температурах 62–105 °С, представлена на рис. 6.3.

Основным аппаратом на установке является экстракционная колонна, снабженная перфорированными тарелками.

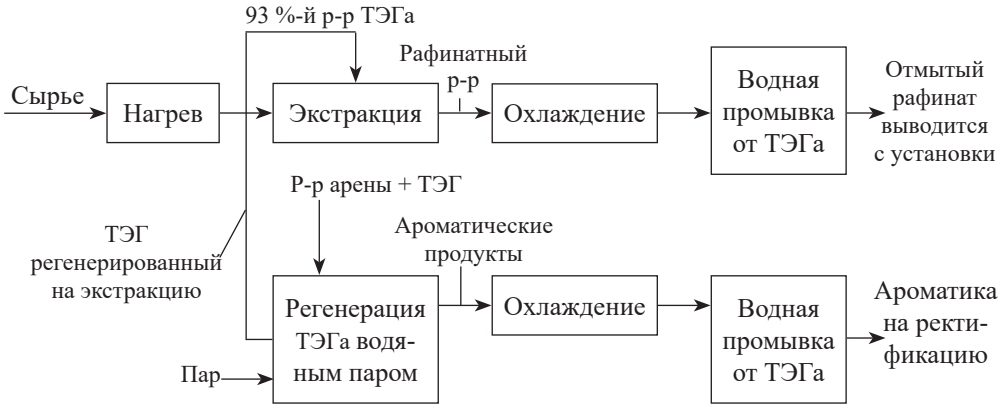


Рис. 6.2. Схема выделения ароматических углеводородов
из продуктов каталитического риформинга

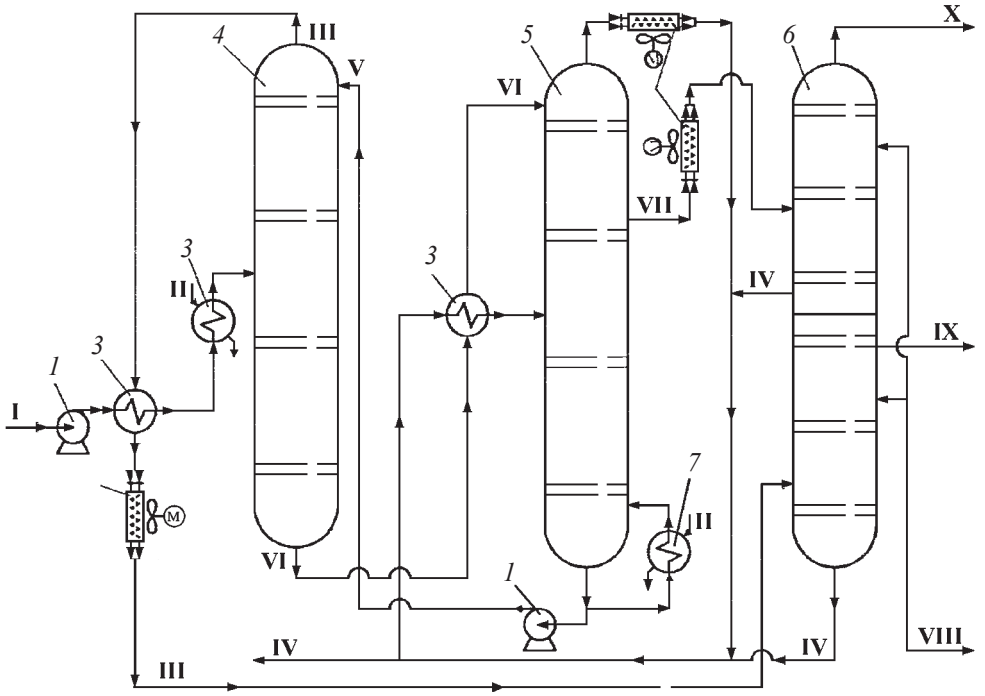


Рис. 6.3. Технологическая схема установки
экстракции ароматических углеводородов из катализата [3, с. 237]:

1 — насос; *2* — аппарат воздушного охлаждения; *3* — теплообменник; *4* — экстракционная колонна; *5* — регенератор ТЭГ; *6* — промывная колонна; *7* — кипятильник; I — сырье; II — пар; III — рафинат на промывку; IV — вода на очистку; V — регенерированный ТЭГ; VI — насыщенный ТЭГ; VII — ароматические углеводороды; VIII — свежая вода; IX — рафинат; X — ароматический продукт

Сырье I насосом через теплообменники вводится в середину экстракционной колонны 4, в верхнюю часть которой подается водный 93 %-й раствор ТЭГа V. Из верхней части колонны 4 уходит рафинатный раствор III. Он охлаждается и поступает на водную промывку от ТЭГа в колонну 6, отмытый рафинат IX выводится с установки. Раствор ароматических углеводородов в триэтиленгликоле VI из нижней части колонны 4 направляется в колонну 5 для регенерации его водяным паром. В колонну 5 подается водяной пар, образующийся в теплообменнике. Водяной пар с верха колонны 5 конденсируется в воздушном холодильнике, и конденсат возвращается в колонну 5. Регенерированный ТЭГ из колонны 5 подается на экстракцию в колонну 4, ароматический продукт VII охлаждается в аппарате воздушного охлаждения и поступает на водную промывку в колонну 6. Из верхней части колонны 6 ароматический продукт X передается на ректификацию с целью получения бензола, толуола и ксилольной фракции.

Разрабатывается атмосферный каталитический риформинг (КАТРИФАТ) с использованием катализаторов, активированных силанами.

Вывод. В настоящее время установки риформинга переориентируются на производство сырья для нефтехимической промышленности, так как ужесточились нормы по содержанию ароматических углеводородов в моторных топливах. Нефтепереработка потребляет 20–25 млн т водорода в год. Методом каталитического риформинга производится 80 % всего потребляемого в нефтепереработке водорода.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Объясните связь и отличия каталитического риформинга от каталитического крекинга.
2. Перечислите особенности каталитического риформинга.
3. Определите цели риформинга.
4. Объясните появление в процессе большого количества водорода.
5. Назовите состав используемых катализаторов.
6. Оцените роль носителя катализатора.
7. Объясните роль электронодефицитной платины катализатора.
8. Перечислите способы регенерации катализатора.
9. Отметьте особенности полурегенеративного процесса.
10. Объясните работу установки циклического процесса.
11. Объясните работу установки процесса с непрерывной регенерацией катализатора.
12. Отметьте особенность выделения ароматических углеводородов из продуктов риформинга.
13. Перечислите основные достоинства и недостатки процесса экстракции.

Глава 7. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Гидрогенизационные процессы начинали развитие с гидрогенизации продуктов ожижения угля. На данном этапе мировое производство искусственного жидкого топлива на основе гидрогенизации угля составляет около 4,5 млн т в год, т. е. данный процесс в наше время находит применение. Для его распространения необходим водородсодержащий компонент или газ. Промышленное внедрение каталитического риформинга, производящего в качестве побочного продукта избыточный водород, который в несколько раз дешевле водорода, получаемого другими способами, а также наличие в самой нефти нафтенов (сырья для получения водорода) позволило шире использовать водород в нефтехимических процессах.

7.1. Роль водорода, назначение гидрогенизационных процессов

Гидрогенизация — это то же, что и гидрирование, т. е. присоединение водорода к органическому соединению.

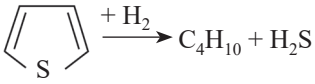
Гидрогенолиз гетероорганических соединений происходит в результате разрыва связей C–S, C–N, C–O и насыщения водородом образующихся гетероатомов, а также насыщения двойной связи непредельных соединений нефтяного сырья.

Гидрогенолиз сероорганических соединений. Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:

$$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$$

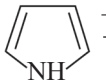
Сульфиды и дисульфиды гидрируются через образование меркаптанов.

Циклические сульфиды, например тиофан и тиофен, гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов и сероводорода.



Бензотиофены и дибензотиофены гидрируются с сохранением бензольного кольца и образованием сероводорода. Таким образом, в зависимости от строения сернистых соединений меркаптаны, сульфиды алициклического или циклического строения, дисульфиды и простые тиофены при гидроочистке превращаются в парафиновые или ароматические углеводороды с выделением сероводорода.

Гидрогенолиз азоторганических соединений. Гидрирование этих соединений протекает аналогично гидрированию сульфидов с выделением аммиака.

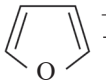


$$\xrightarrow{+\,H_2} C_4H_{10} + NH_3$$

пиррол

В связи с высокой устойчивостью азоторганических соединений азот удаляется при гидроочистке с большим трудом.

Гидрогенолиз кислородсодержащих соединений. Кислород в топливных фракциях представлен соединениями типа спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых кислот; в газойлевых фракциях и нефтяных остатках кислород находится в мостиковых связях и в циклах полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых соединений нефти.



$$\xrightarrow{+\,H_2} C_4H_{10} + H_2O$$

фуран

Гидрогенолиз углеводородов. Одновременно с реакциями сернистых, азотистых и кислородных соединений протекают многочисленные реакции углеводородов:

- изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов;
- насыщение непредельных углеводородов;
- гидрокрекинг;
- гидрирование ароматических углеводородов и др.

При температуре 350–500 °С происходит практически полное гидрирование непредельных соединений при сравнительно низком парциальном давлении водорода. В процессе гидрирования наиболее стойкими являются ароматические углеводороды. Гидрирование ароматических углеводородов с конденсированными кольцами протекает легче и может происходить в условиях процесса гидроочистки.

Гидрогенолиз металлоорганических соединений. В процессе гидроочистки металлоорганические соединения сырья разрушаются, и выделяющиеся металлы отлагаются на катализаторе. Ванадий удаляется на 98–100 %, никель — на 93–96 %.

Следовательно, при гидрогенолизе нефтяных фракций сера, азот и кислород выделяются в виде H_2S, NH_3 и H_2O; непредельные соединения гидрируются до предельных парафиновых углеводородов, подвергаются изомеризации; металлоорганические соединения разрушаются.

Реакции гидрокрекинга. Для процесса гидрокрекинга характерны высокие давления и температуры. При этом происходит одновременно расщепление и гидрирование компонентов сырья. Отличительная черта гидрокрекинга — получение

продуктов значительно меньшей молекулярной массы, чем исходное сырье. С этой точки зрения процесс гидрокрекинга имеет много общего с процессом каталитического крекинга, но его основное отличие — присутствие водорода, тормозящее реакции, протекающие по цепному механизму. В результате в продуктах гидрокрекинга практически отсутствуют или содержатся в небольших количествах низшие углеводороды — метан и этан. Гидрокрекингу присущи также все основные реакции процесса гидроочистки**.**

Нормальные парафиновые углеводороды претерпевают расщепление и изомеризацию. Реакции расщепления идут на поверхности и в объеме катализатора. Разрыв по связи С–С происходит в основном посередине молекулы или ближе к середине, в результате чего в продуктах гидрокрекинга содержание углеводородов C_1 и C_2 (метан, этан) невелико, в основном получают соединения C_3 и C_4 и более тяжелые. Олефиновые углеводороды, присутствующие в сырье и образующиеся в результате разложения, насыщаются водородом, молекулы которого активируются на поверхности катализатора, превращаясь в протон H^+. Поэтому все основные реакции гидрокрекинга проходят через образование карбонийиона.

Назначение гидрогенизационных процессов. Процессы переработки нефтяных фракций в присутствии водорода называются гидрогенизационными. Гидрогенизационные процессы можно разделить следующим образом:

- каталитические гидрогенизационные процессы;
- некаталитические гидрогенизационные, или некаталитические гидротермические процессы.

Следовательно, гидрогенизационные процессы могут осуществляться в зависимости от условий в двух вариантах: в присутствии водорода или водородсодержащего газа и катализатора или в присутствии водорода, но без катализатора.

Рассмотрим гидрогенизационные процессы с использованием катализаторов. К ним относятся:

- гидрокрекинг;
- гидроочистка;
- гидрирование;
- гидродеароматизация;
- гидродеметаллизация;
- гидродепарафинизация.

Отличительной особенностью представленных процессов является использование сочетания катализатора и водорода. Четкой границы между гидрогенизационными процессами провести нельзя вследствие того, что водород участвует одновременно в большом количестве реакций. Для каждого процесса путем изменения природы сырья, технологических условий и катализатора обеспечивают предпочтительное протекание определенной группы реакций. Для обозначения процесса часто вводят такие названия, как гидрооблагораживание, гидроконверсия и т. п.

7.2. Каталитические гидрогенизационные процессы

Основной аппарат — реактор гидрокрекинга и гидроочистки. Реактор с неподвижным слоем катализатора. Это цилиндрический вертикальный аппарат со сферическими днищами диаметром от 2 до 5 м и высотой от 10 до 40 м. При высоких давлениях процесса толщина стенки достигает 120–250 мм. Обычно используется один неподвижный слой катализатора. Но иногда, в связи с выделением большого количества тепла при экзотермических реакциях гидрокрекинга, возникает необходимость охлаждения внутреннего реакторного пространства вводом хладоагента в каждую зону. Для этого объем реактора секционируют на 2–5 зон (секций), в каждой из которых имеется опорная колосниковая решетка для насыпания катализатора. Также имеются боковые штуцеры для загрузки и выгрузки катализатора, распределительные устройства для парогазовой смеси, а также штуцеры и распределители для ввода хладагента — холодного циркулирующего газа для снятия тепла реакции и регулирования необходимой температуры по высоте реактора. Слой катализатора односекционного реактора имеет высоту до 5 м и более, а в многосекционных реакторах — до 7 м и более. Сырье входит в аппарат через верхний штуцер, а продукты реакции покидают реактор через нижний штуцер, проходя через пакеты сеток для задержки катализатора.

Катализаторы — сложные композиции, которые бифункциональны, т. е. имеют два типа активных центров: кислотные центры (цеолиты, алюмосиликаты и Al_2O_3) и центры, отвечающие за гидрирование-дегидрирование (металлы — Ni, Co, Mo, W, редко Pt и Pd).

Регенерация катализаторов проводится окислительным выжиганием кокса. После отключения реактора от сырья снижают давление и переходят на циркуляцию с помощью водородсодержащего газа. При тяжелых видах сырья промывают катализатор растворителями, бензином или дизельным топливом при температуре 200–300 °С. Далее водородсодержащий газ заменяют на инертный газ, водяной пар. Катализатор нагревают до температуры 370–420 °С выжигом кокса при концентрации кислорода в смеси не более 0,1 об. %.

В настоящее время эксплуатируются установки гидрообессеривания котельных топлив, мазутов и гудронов в реакторах с трехфазным кипящим слоем (рис. 7.1). Мощность установки в зависимости от сырья может изменяться от 1,25 млн. т/год сернистого гудрона до 2,5 млн т/год сернистого мазута. Давление процесса 15 МПа, температура 360–390 °С, расход водородсодержащего газа 1000 $нм^3/м^3$ сырья. Катализатор (алюмокобальтмолибденовый) в реакторе не регенерируется, а выводится в небольшом количестве и заменяется свежей порцией один раз в двое суток. Корпус реактора многослойный, с толщиной стенки 250 мм, масса реактора около 800 т.

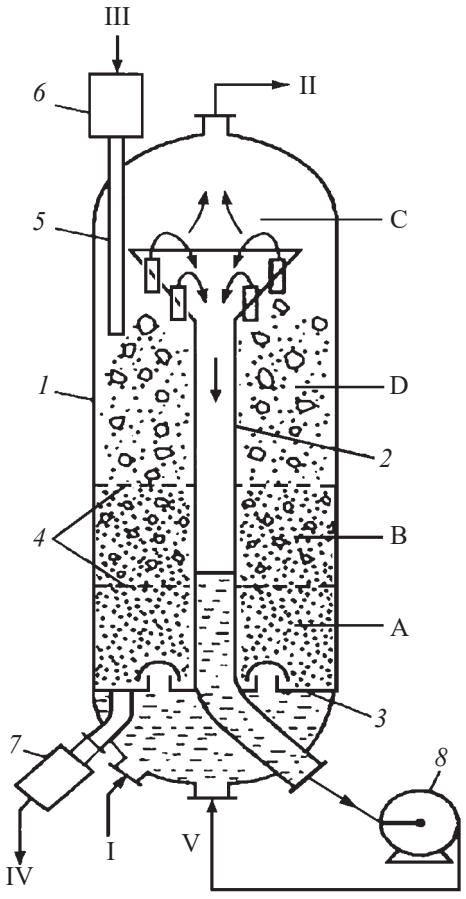


Рис. 7.1. Реактор гидрокрекинга (процесс H-Oil) [5]:

1 — корпус; *2* — центральная труба для сепарации паров от жидкости и примесей катализатора; *3* — распределительная тарелка; *4* — решетки; *5* — труба для ввода свежего катализатора; 6, *7* — шлюзовые камеры; *8* — насос; I — сырье; II — продукты реакции; III — свежий катализатор; IV — отработанный катализатор; V — циркулирующая жидкость; A — слой кипящего катализатора; B — суспендированный слой; C — зона сепарации жидкости; D — тройной слой (газ — жидкость — катализатор)

7.2.1. Гидроочистка

Сырье. Прямогонные нефтяные фракции и вторичные продукты их термокаталитической переработки.

Условия: 250–415 °С, 1–10 МПа, соотношение водородсодержащий газ : сырье равно 50–1000 : 1. Содержание водорода в водородсодержащем газе до 90 %. Расход водорода 0,1–1 % от массы сырья. Катализаторы алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый.

Выход жидких продуктов 96–99 %. Суммарный выход углеводородных газов, бензина, сероводорода, аммиака и паров воды от 1 до 4 %.

Рассмотрим процессы гидроочистки (рис. 7.2).

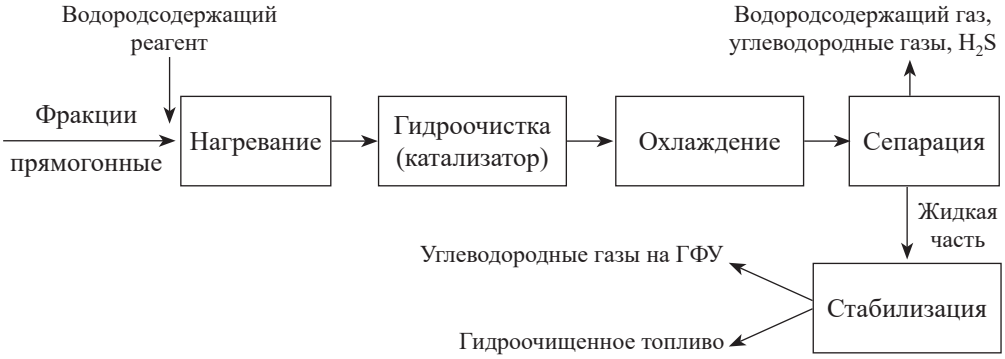


Рис. 7.2. Схема процессов гидроочистки прямогонных фракций

Для облагораживания бензинов, содержащих значительное количество непредельных углеводородов, применяют так называемую *селективную гидроочистку*. На первой ступени гидрируются диены при температуре 250–325 °С (мягкие условия), на второй ступени при 320–425 °С удаляются остальные примеси. Дополнительная очистка от большого количества алкенов называется селективной.

Для переработки высокосернистых тяжелых нефтяных фракций используют *гидрообессеривание* (так называют, хотя оно включает в себя, кроме удаления серы, удаление и других примесей), этот процесс имеет большую глубину превращения. Применяют для переработки высокосернистых тяжелых нефтяных фракций (пределы выкипания 540–580 °С) и остаточных продуктов дистилляции нефти (мазут, гудрон, дистилляты), содержащих повышенные количества металлоорганических и коксообразующих веществ. Цель — подготовка сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга, для производства малосернистого электродного кокса и котельного топлива. Режим: 360–430 °С, 10–20 МПа, соотношение водородсодержащий газ : сырье равно 600–1000 : 1. Содержание водорода в водородсодержащем газе — до 90 %. Расход водорода — 0,1–1 % от массы сырья. Катализаторы деметаллизации алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый. Выход жидких продуктов 92–94 %.

Гидродеароматизация — основной процесс получения высококачественных реактивных топлив из прямогонного (с содержанием аренов 14–35 %) и вторичного (с содержанием аренов до 70 %) сырья. Реактивное топливо для сверхзвуковой авиации, например марки Т-6, должно содержать не более 10 масс. % ароматических углеводородов. Если сырье имеет меньше 0,2 % серы и меньше 0,001 % азота, то гидрокрекинг проводят в одну ступень на платиноцеолитсодержащем катализаторе при температуре 280–340 °С и давлении 4 МПа со степенью удаления (превращения) аренов до 75–90 %.

Гидроочистка гудронов представляет собой более сложную задачу, чем гидроочистка мазутов, поскольку должна достигаться значительная деметаллизация и деасфальтизация гудронов предварительная или непосредственно при процессе гидрообессеривания.

Таким образом, в зависимости от назначения процесса и состава сырья схемы установок гидроочистки могут различаться, и для гидроочистки могут быть использованы термины «селективная гидроочистка» (удаление непредельных углеводородов), «гидрообессеривание» (удаление серы и других примесей в более жестких условиях). Актуальной проблемой является облагораживание (деметаллизация, деасфальтизация и обессеривание) нефтяных остатков — гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20–55 %.

7.2.2. Гидрокрекинг

Иногда термин «гидроконверсия» используется как синоним термина «гидрокрекинг». Первая установка гидрокрекинга была запущена в 1959 г. в США.

Сырье: вакуумный дистиллят с пределами выкипания 300–540 °С, легко кипящие и среднедистиллятные прямогонные фракции, вторичные продукты их термокаталитической переработки, практически любое нефтяное сырье.

Условия: 330–450 °С, 5–30 МПа, соотношение водородсодержащий газ : сырье равно 600–2000 : 1. Содержание водорода в водородсодержащем газе 75–95 % по объему (остальное — азот, метан, этан, бутан). Катализаторы — оксиды и сульфиды никеля, кобальта или молибдена на носителях цеолитосодержащих алюмосиликатах или цеолитный катализатор, содержащий платину, палладий.

Выход целевого продукта до 80 %. Получаемые продукты — это предельные (насыщенные) углеводородные газы, высокооктановая бензиновая фракция, низко застывающие фракции дизельного и реактивного топлива.

Схема процессов гидрокрекинга представлена на рис. 7.3.

Рис. 7.3. Схема процессов гидрокрекинга

Гидрокрекинг сырья, содержащего значительные количества соединений на основе серы, азота, кислорода и других элементов, обычно проводят в две ступени (рис. 7.4). На первой ступени осуществляется режим гидроочистки от примесей (катализаторные яды). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам обычной гидроочистки и содержат оксиды и сульфиды никеля, кобальта, молибдена и вольфрама на разных носителях — активном оксиде алюминия, алюмосиликате или специальных цеолитах. На второй ступени подготовленное, очищенное сырье, содержащее не более 0,01 % серы и не более 0,0001 % азота, подвергается основному жесткому гидрокрекингу на катализаторах на основе палладия или платины на носителе — цеолитах типа Y.

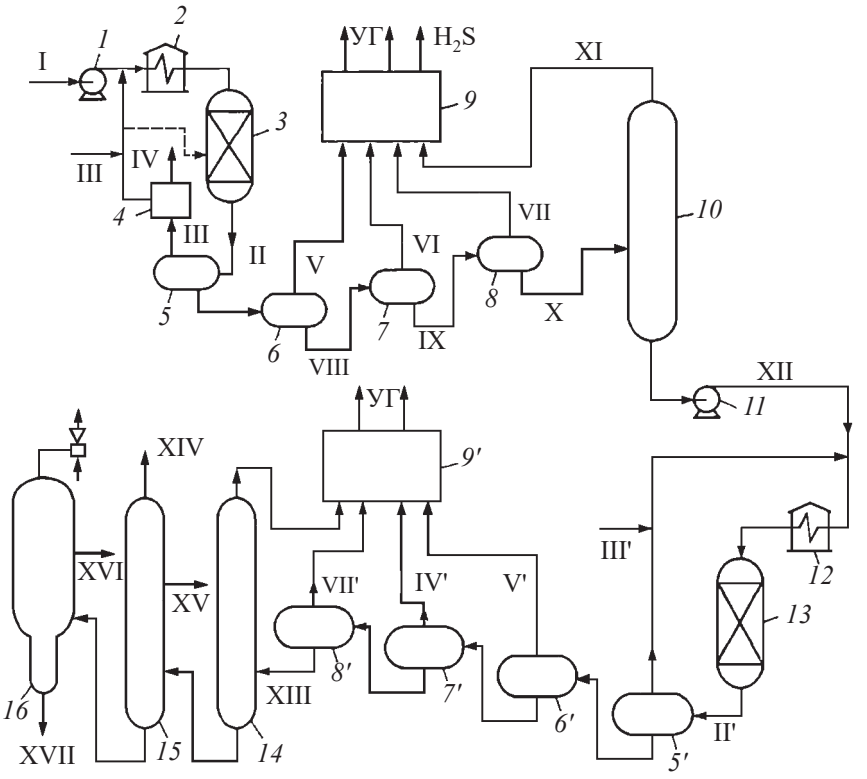


Рис. 7.4. Принципиальная схема установки двухступенчатого гидрокрекинга [3]:

1 — сырьевой насос; *2*, *12* — печи 1-й и 2-й ступеней; *3*, *13* — реакторы 1-й и 2-й ступеней; *4* — блок очистки ВСГ; *5* — сепаратор высокого давления; *6*, *7*, *8* — сепараторы среднего, полусреднего и низкого давления; *9* — блок очистки углеводородных газов; *10* — стабилизационная колонна; *11* — насос 2-й ступени; *14* — колонна стабилизации; *15* — атмосферная колонна; *16* — вакуумная колонна; УГ — углеводородные газы. Потоки: I — сырье; II — продукты реакции; III — ВСГ; IV — сероводород; V, VI, VII — углеводородные газы; VIII, IX, X — жидкие фазы сепараторов; XI — газ стабилизации; XII — гидрообессеренный продукт на 2-ю ступень; XIII — конечный стабильный гидрогенизат на фракционирование; XIV, XV, XVI — дистиллятные продукты; XVII — гудрон

Например, отечественный одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе может давать до 52 % реактивного топлива или до 70 % зимнего дизельного топлива с содержанием ароматических углеводородов 5–7 %.

Перспективным направлением гидрокрекинга является переработка масляных фракций (вакуумных дистиллятов и деасфальтизатов). Глубокое гидрирование масляных фракций повышает их индекс вязкости от 36 до 85–140 при снижении содержания серы с 2 до 0,04–0,10 %, почти на порядок снижается коксуемость и уменьшается температура застывания. Гидроизомеризация керосиногазойлевых фракций на бифункциональных алюмоплатиновых катализаторах или сульфидах никеля и вольфрама на оксиде алюминия позволяет получить дизельное топливо с температурой застывания до минус 35 °С.

Гидрокрекинг, сочетающий риформинг и селективный гидрокрекинг (так называемый *селектоформинг*), увеличивает октановое число риформатов или рафината (после отделения ароматических углеводородов) на 10–15 пунктов при температуре около 360 °С, давлении 3 МПа и расходе водородсодержащего газа 1000 $нм^3/м^3$ сырья на цеолитсодержащем катализаторе с активными металлами платиновой группы, никеля или с оксидами или сульфидами молибдена и вольфрама. Селективным удалением из керосиновых и дизельных фракций нормальных алканов понижается температура застывания реактивных и дизельных топлив до минус 50–60 °С, а температура застывания масел может быть понижена с 6 до минус 40–50 °С.

Трудности, которые возникают при разработке 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. Достоинства: вариативность по сырью и получаемым продуктам, а также по аппаратурному оформлению установки; снижение содержания серосодержащих и азотсодержащих соединений в продуктах до минимального уровня; меньшая стоимость катализаторов по сравнению с катализаторами каталитического крекинга. Включением гидрокрекинга в технологическую схему НПЗ достигается высокая гибкость в производстве его товарной продукции.

В нефтепереработке ведущее место занимают гидрокрекинг и гидроочистка нефтяных фракций.

7.3. Некаталитические гидрогенизационные (гидротермические) процессы

Напомним, при переработке нефти получается до 20–55 % тяжелых нефтяных остатков. Поэтому именно для этих остатков пытаются предложить дешевые варианты переработки. Следует отметить основное достоинство термических

процессов переработки тяжелых нефтяных остатков: меньшие, по сравнению с каталитическими процессами, капитальные вложения и эксплуатационные затраты. Главный недостаток — ограниченная глубина превращения тяжелых нефтяных остатков и низкие качества дистиллятных продуктов. Значительно более высокие выходы и качество дистиллятных продуктов и газов характерны для процессов каталитического крекинга. Гидрокрекинг требует проведения процесса при чрезмерно высоких давлениях и повышенных температурах и, следовательно, наибольших капитальных и эксплуатационных затратах. Поэтому в последние годы наблюдается тенденция к разработке процессов промежуточного типа между термическим крекингом и каталитическим гидрокрекингом, так называемых гидротермических процессов. Они проводятся в среде водорода, но без применения катализаторов гидрокрекинга**.**

Гидровисбрекинг имеет сходство как с висбрекингом, так и с каталитическим гидрокрекингом. Процесс осуществляется без катализатора с рециркуляцией водорода при примерно тех же температурах и времени контакта, что и гидрокрекинг. Процесс проводится без значительного коксообразования, только при высоком давлении, поскольку при этом увеличивается растворимость водорода в нефтяных остатках и, следовательно, скорость реакций гидровисбрекинга. Так, процесс гидровисбрекинга фирмы «Лурги» осуществляется при температуре 380–420 °С и давлении 12–15 МПа. Степень превращения гудрона составляет 60–66 масс. %. Процесс испытан в масштабе пилотной установки. В настоящее время в БашНИИНП разработан отечественный вариант гидровисбрекинга. Для гудрона западно-сибирской нефти (содержание серы 2,3 %) предложены следующие технологические параметры: 500 °С, 5 МПа, кратность циркуляции водорода 750 $нм^3/нм^3$. Получено, масс. %: газ — 11; бензин — 6; фракция 160–340 °С — 25. Остаток (более 340 °С) содержит 1,2 % серы и может использоваться как котельное топливо.

Гидропиролиз, как и термический пиролиз, проводится при повышенных температуре (> 500 °С) и давлении (> 10 МПа), времени контакта от нескольких секунд до одной минуты, но в среде водорода. Одной из модификаций гидропиролиза является процесс дина-крекинга, разработанный фирмой «Хайдрокарбонрисерч».

Дина-крекинг позволяет перерабатывать разнообразное остаточное сырье с высокой коксуемостью и большим содержанием металлов, азота и серы. Процесс проводится в трехсекционном реакторе с псевдоожиженным слоем и внутренней рециркуляцией инертного микросферического адсорбента. В верхней секции реактора при температуре примерно 540 °С и давлении около 2,8 МПа осуществляется собственно гидропиролиз тяжелого сырья. Носитель с осажденным коксом через зону отпаривания поступает в нижнюю секцию реактора, где проводится газификация кокса парокислородной смесью при температуре около 1000 °С с образованием водородсодержащего газа (смесь CO и H_2). Последний через отпарную секцию поступает в верхний слой теплоносителя, обеспечивая необходимую

для протекания реакций гидропиролиза (гидрокрекинга) концентрацию водорода. Таким образом, в данном процессе гидротермолиз сырья осуществляется без подачи водорода извне. Регенерированный теплоноситель-адсорбент далее пневмотранспортом подается в верхнюю секцию реактора. Процесс дина-крекинга характеризуется высоким выходом газов с малым содержанием олефинов и бензина, заметным гидрообессериванием дистиллятов и гидрированием диенов. Примерный материальный баланс процесса при переработке гудрона калифорнийской нефти по варианту с рециркуляцией средних дистиллятов (в масс. %) следующий: топливный газ — 32,5; нафта (до 204 °С) — 43,3; средние дистилляты (204–371 °С) — 4,4; тяжелые дистилляты (> 371 °С) — 24,3.

Донорно-сольвентные процессы основаны на использовании технологии, применявшейся ранее для ожижения углей, это процесс «Варга» (BHP). Это гидрокрекинг средних дистиллятов в присутствии донора водорода и катализатора одноразового пользования. В настоящее время различными фирмами США и Канады разработано несколько вариантов донорно-сольвентных процессов под разными названиями: донорно-сольвентный висбрекинг («Лурги»), процесс донорной переработки битуминозных углей («Галф Канада»), донорно-сольвентный крекинг («Петро-Канада»), донорный висбрекинг («Экссон») и др. В этих процессах (рис. 7.5) тяжелый нефтяной остаток смешивается с растворителем (сольвентом) — донором водорода, в качестве которого чаще используют фракции нафтеновых углеводородов, реже — чистые нафтены (например, тетралин), которые обладают способностью легко подвергаться каталитическому гидрированию. Таким образом, смешиваемый компонент выполняет одновременно две функции — хорошего растворителя тяжелых нефтяных остатков и донора водорода.

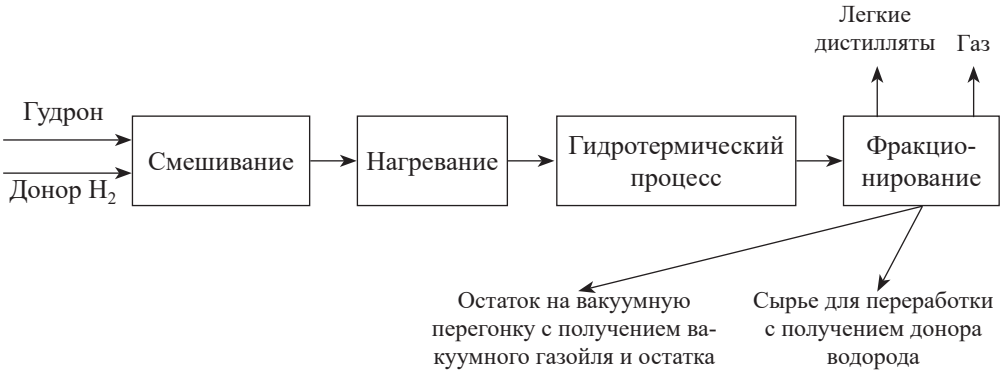


Рис. 7.5. Схема процессов донорно-сольвентного крекинга

Вывод. Широко распространены процессы гидрооблагораживания любого продукта нефтепереработки. Основной причиной быстрого развития процесса является непрерывное ухудшение показателей качества сырья для нефтепереработки и одновременное повышение требований к качеству целевой продукции.

Из гидрогенизационных процессов наибольшее распространение имеют процессы гидроочистки на стационарном слое. Процессы гидрокрекинга по общему объему перерабатываемого сырья примерно в 5 раз уступают процессу гидроочистки.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.

1. Отметьте отличительную особенность процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга.
2. Объясните, каким образом реакции обессеривания обеспечивают протекание процесса автогидроочистки.
3. Во что превращаются органические соединения, содержащие азот, кислород, серу при гидрогенолизе? Относительная устойчивость при гидрировании перечисленных соединений.
4. Как протекает гидрогенолиз металлоорганических соединений?
5. Какие соединения отравляют катализатор?
6. Где проходят реакции гидрогенолиза с участием катализатора: на поверхности или в объеме катализатора?
7. Объясните образование карбоний иона в реакции гидрокрекинга.
8. Механизм реакции гидрогенолиза.
9. Опишите регенерацию катализатора.
10. Опишите реактор гидрокрекинга и его особенности.
11. Объясните работу установки двухступенчатого крекинга.
12. Перечислите перспективные направления гидрокрекинга.
13. Объясните, какие процессы гидрокрекинга или гидроочистки чаще используют.
14. Перечислите некаталитические гидрогенизационные процессы.

Глава 8. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Известно, что для алканов свойственна изомерия углеводородного скелета, т. е. существование молекул с одинаковыми суммарными формулами (брутто-формулами), но с различным строением или различным расположением атомов в пространстве.

Изомеры (разветвленные алканы) повышают детонационную устойчивость бензина. Детонационная устойчивость (способность противостоять самовоспламенению при сжатии) количественно выражается октановым числом (ОЧ). За стандарт моторного топлива с ОЧ, равным 100 единицам, принят изооктан (2,2,4-триметилпентан), обладающий высокой детонационной стойкостью. Наименьшее ОЧ, равное 0 единиц, соответствует н-гептану.

Изомеризация нефтяных углеводородов относится к гидрогенизационным каталитическим процессам реформирования нефтяного сырья, которые подразделяют следующим образом:

• каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг, рассмотрена ранее);

• каталитическая изомеризация легких алканов (C_5–C_6).

Цель процесса каталитической изомеризации — получение из алканов нефтяного сырья их изомеров, т. е. получение высокооктановых компонентов бензина, а также сырья для нефтехимической промышленности.

Сырьем процесса каталитической изомеризации являются н-бутан, легкие прямогонные фракции, рафинаты каталитического риформинга, н-пентан, н-гексан или их смеси, выделенные при фракционировании газов, фракции C_5–C_6, получаемые с ГФУ и ЦГФУ. Бензины, полученные перегонкой нефти, которые имеют ОЧ от 30 до 45 ед.

В автомобильных бензинах АИ-93 и АИ-98 высокого качества должно содержаться от 25 до 45 % изопарафиновых углеводородов, которые получают в процессах алкилирования и изомеризации. Добавление изомеров к высокоароматизированным компонентам бензина каталитического крекинга и риформинга позволяет резко улучшить эксплуатационные свойства бензинов. Изомеры алканов (пентанов) также снижают температуру застывания дизельного топлива, моторных масел.

Изомеризация н-пентана представляет интерес не только для нефтеперерабатывающей, но и для нефтехимической промышленности, так как изопентан дегидрированием можно превратить в изопрен — сырье для каучука. Таким образом, изомеризация может служить как для производства высокооктановых бензинов, так и для получения ценных синтетических каучуков. Изобутан также

используется для получения высокооктановых эфиров. Суммарная мощность процессов изомеризации в мире 55 млн т в год. Из них мощности США составляют 50 %, Европы — 30 %, России — около 14 %. С 2016 г. Россия полностью перешла на выпуск автомобильных бензинов и дизельного топлива, соответствующих стандарту ЕВРО-5.

Ранее в нефтеперерабатывающей промышленности получали изобутан из н-бутана на хлористом алюминии при температуре 90–120 °С. Далее изобутан алкилировали бутиленами и в результате получали 2,2,4-триметилпентан (изооктан). В настоящее время используют другие способы изомеризации.

8.1. Технологические факторы

Реакции каталитической изомеризации протекают без изменения объема, обратимые, с небольшим экзотермическим эффектом (6–8 кДж/моль).

Катализаторы. В настоящее время проявляется интерес к сульфатированным оксидам металлов. Такие катализаторы устойчивы к ядам, способны к регенерации, имеют длительный срок службы. Цеолитные катализаторы проявляют активность при высоких температурах, поэтому достаточно низкие ОЧ (76–78 ед.), однако устойчивы к примесям в сырье, полностью регенерируются в реакторе установки. Хлорированная окись алюминия дает большой выход изомеризата с высоким ОЧ, но в ходе реакции теряется хлор. Предусматривается введение в сырье хлорсодержащего соединения (например, CCl_4) с последующей щелочной промывкой от органического хлора. Катализаторы платиновой группы риформинга были усовершенствованы и применены для процесса изомеризации. Используют в основном три марки:

- ИП-62 (содержит 0,5 масс. % платины на оксиде алюминия, активирован фтором);
- ИЦК-2 (содержит 0,8 масс. % палладия на цеолите, активирован хлором);
- НИП-66 (содержит 0,6 масс. % платины на оксиде алюминия, активирован хлором).

Следовательно, на установках для изомеризации используют бифункциональный катализатор, содержащий платину или палладий на кислотном носителе (оксид алюминия, цеолит). Реакции протекают на катализаторе по схеме:

- дегидрирование н-парафина до олефина на металлическом центре катализатора;
- олефин на кислотном центре катализатора превращается в карбений-ион;
- карбений-ион возвращает кислотному центру протон (H^+), превращаясь в олефин;
- олефины гидрируются на металлических центрах катализатора с получением изомеров.

Температура. С повышением температуры скорость изомеризации возрастает, но до определенного предела, ограничиваемого равновесием (кинетическое

ограничение). Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких углеводородов. При этом гидрокрекинг требует увеличения расхода водорода, так как в продуктах реакции содержатся преимущественно компоненты нормального строения, которые следует перевести в изомеры. Известно, что содержание изомеров в изомеризате возрастает с понижением температуры реакции. Следовательно, необходимы катализаторы для проведения изомеризации при низких температурах — не выше 200 °С.

Давление. Теоретически давление не должно оказывать влияния на выход продуктов изомеризации, так как реакция протекает без изменения объема реакционной смеси. Однако по мере повышения температуры влияние давления на реакцию ослабевает. При атмосферном давлении и температуре 350–370 °С изомеризация практически не идет — происходит интенсивный крекинг. При пониженном давлении растет отложение кокса на катализаторе. Увеличение парциального давления водорода тормозит коксообразование на катализаторе. Повышение давления выше 4 МПа нецелесообразно, поскольку при этом коксообразование практически не меняется.

Объемная скорость. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают одинаковое влияние. При рабочих параметрах процесса увеличение объемной скорости в два раза равноценно повышению требуемой температуры процесса примерно на 10 °С.

Скорость изомеризации. При увеличении молекулярного веса парафиновых углеводородов возрастает скорость изомеризации. Относительные скорости изомеризации на сульфиде вольфрама (по литературным данным) см. в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Влияние температуры на относительную скорость изомеризации

Сырье	Относительная скорость изомеризации	
	при 340 °С	при 360 °С
н-Пентан	1	1
н-Гексан	2,1	1,9
н-Гептан	3,1	2,9
н-Октан	4,2	—

Анализ данных позволил исследователям сделать вывод о том, что предпочтительнее подвергать изомеризации эти фракции раздельно (даже при работе на платиновых катализаторах).

Качество сырья. При изомеризации углеводорода сера вызывает обратимое отравление катализатора. Ее действие проявляется в снижении степени изомеризации при неизменных условиях процесса. Однако после перехода на обессеренное сырье первоначальная активность катализатора восстанавливается.

Незначительное количество серы требует соответствующего изменения размеров реактора или незначительного изменения температуры. Обычно пентан-гексановые фракции при содержании в них серы более 0,03 % подвергают гидрообессериванию, щелочной или адсорбционной очистке. Лишь в редких случаях прямогонные пентан-гексановые фракции направляют на изомеризацию без предварительного обессеривания. Из некоторых видов сырья серу можно удалять относительно дешевыми способами, например, щелочной или адсорбционной очисткой на молекулярных ситах. Вода, как и сера, является каталитическим ядом, поэтому в технологических схемах и на промышленных установках предусматривают осушку сырья перед изомеризацией. Если в сырье содержатся ароматические углеводороды (в частности, бензол), их можно предварительно выделить одним из известных методов. Однако это необязательно, так как при изомеризации они гидрируются с образованием, например, циклогексана из бензола.

Если подвергнуть изомеризации легкую фракцию прямогонного бензина с температурой начала кипения 62 °С (ОЧ = 20 ед.), то за счет превращения н-алканов в изоалканы можно резко повысить ОЧ всей фракции бензина. Также можно отдельно провести изомеризацию одного н-пентана или н-гексана по отдельности и в смеси, получится продукт с высоким ОЧ. При этом для изомеризации можно выбрать более селективные режимы процессов.

Для процессов изомеризации алканов характерны следующие типы реакций:

- изомеризация парафинов;
- изомеризация нафтенов;
- размыкание колец нафтеновых соединений (глубина превращения нафтенов с размыканием составляет 20–40 %);
- алкилирование;
- насыщение бензола (протекает быстро при низких температурах, выделяется тепло, поэтому в реакторный блок подается сырье, содержащее не более чем 1 масс. % бензола);
- гидрокрекинг (образуются метан, этан, пропан, бутан).

Различают три типа промышленных процессов изомеризации:

- высокотемпературная (платиноалюминевые фторированные катализаторы, температура 380–450 °С, ИП-62);
- среднетемпературная (платиноцеолитные катализаторы, температура 250–320 °С, ИЦК-2);
- низкотемпературная (платиноалюминевые хлорированные катализаторы, температура 150–180 °С, НИП-66).

8.2. Процессы изомеризации

Проведем обзор известных процессов изомеризации.

Процесс Изомейт. Изомеризация н-бутана в промышленности была осуществлена во время Второй мировой войны; процесс получил название «Изомейт».

Он проводился на жидком катализаторе (кислота Льюиса), т. е. это комплекс хлористого алюминия с углеводородами и небольшим количеством безводного хлористого водорода. Введение водорода в реакционную зону увеличивало продолжительность работы катализатора**.** Изобутан далее алкилировали бутиленами с получением компонентов высокооктановых авиационного и автомобильного бензинов. Процесс проводят в несложном вертикальном цилиндрическом реакторе. В низ реактора через слой жидкого катализатора подается сырье в смеси с хлористым водородом. Высокая активность катализатора обеспечивается периодическим сбросом шлама из низа реактора и добавлением свежего хлористого алюминия. Процесс хотя и шел при низких температурах (100–125 °С), но имел недостатки, связанные с летучестью катализатора и необходимостью сохранения его в зоне реакции. Катализатор забивал аппаратуру, а также вызывал коррозию; коррозия оборудования еще более усиливалась при наличии сернистых соединений в сырье.

Процесс Бутамер. Это наиболее ранние промышленные процессы изомеризации с целью увеличения ресурсов изобутана как сырья для производства алкилата (компонент авиационных топлив). Сырье — нефтехимический н-бутан, фракции C_5–C_6, катализатор на основе платины, температура 150–205 °С, давление 1,5–3 МПа, объемная скорость 3–5 частей по жидкому сырью с циркуляцией водорода. Выход изомеризата до 99 %. Имеются работающие установки за рубежом.

Процесс Пенекс. Сырье — парафиновые углеводороды. В качестве катализатора используется платина, нанесенная на фторированную окись алюминия. Процесс ведут при умеренных давлениях и температурах в среде водорода, что обеспечивает более длительную работу катализатора. Выходы жидких продуктов довольно высоки. Водорода требуется немного, его можно получить с установок риформинга. Основные параметры процесса Пенекс для различного сырья:

Показатели	Фракция C_5	Фракция $C_5 + C_6$
Содержание в сырье, %: — изо-C_5 — изо-C_6	 76–78	 72–76 88–89
Температура на выходе из реактора, °С	121–177	204–316
Давление, МПа	1,4–4,2	35–105
Объемная скорость, $ч^{-1}$	1–4	1–3

В 1958 г. фирма «Петролеум» запустила первую промышленную установку. Установка вырабатывает 95 %-й изопентановый концентрат. В 2021 г. компания «Лукойл» запустила установку изомеризации «ПЕНЕКС» на Нижегородском НПЗ в г. Кстове. Она предназначена для переработки легкой бензиновой фракции в высокооктановый компонент товарного бензина по технологии низкотемпературной

изомеризации. В состав установки изомеризации входят система гидроочистки фракции н. к. — 85 °С, колонна разделения углеводородных фракций, колонна изопентации и др.

Обычно установки изомеризации состоят из блоков:

• блока подготовки сырья, включает гидроочистку сырья, стабилизацию гидрогенизата в отпарной колонне, может включать адсорбционную очистку сырья на молекулярных ситах;

• блока четкой ректификации сырья изомеризации и (или) полученного изомеризата;

• блока изомеризации, включает непосредственно реакторный блок и узел осушки циркулирующего газа;

• блока стабилизации полученного изомеризата.

Особенности различных схем:

• циркуляция или однократная подача водородсодержащего газа («на проход»);

• рецикл низкооктановых продуктов (н-пентана и некоторых изогексанов).

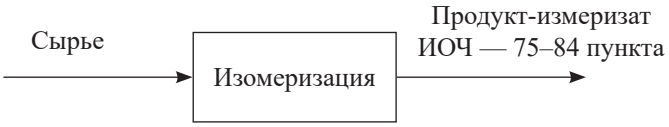
Установка может быть получена реконструкцией установки риформинга.

Рассмотрим разные схемы рециркуляции.

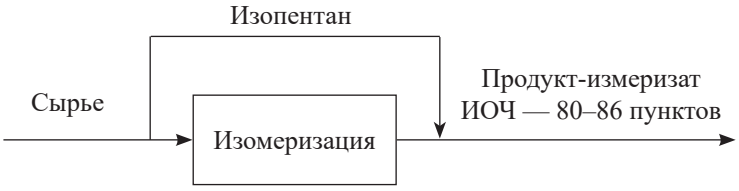
Рециркуляция. Рециркуляция — многократное полное или частичное возвращение потоков газов, жидкости или твердых веществ в технологический цикл. Работа с рециркуляцией и включение в процесс секции по разделению ароматических углеводородов позволяют превратить гексаны в высокооктановые изомеры, а нафтеновые углеводороды — в бензол. Изомеризацию н-пентана лучше проводить с рециркуляцией непрореагировавшего н-пентана, а гексановой фракции — без рециркуляции. Ниже представлены базовые схемы рециркуляции:

I. Базовые схемы без рециркуляции («за проход»)

1. Без блока выделения изопентановой фракции из сырья:

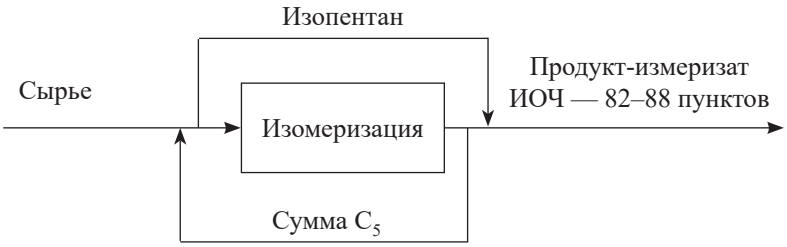


2. С блоком выделения изопентановой фракции из сырья:

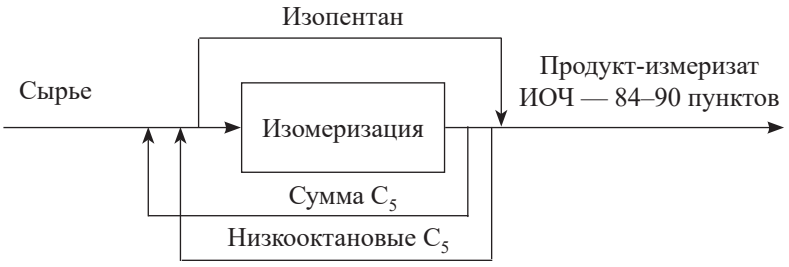


II. Схемы с рециркуляцией

1. С рециркуляцией фракции н-пентана:

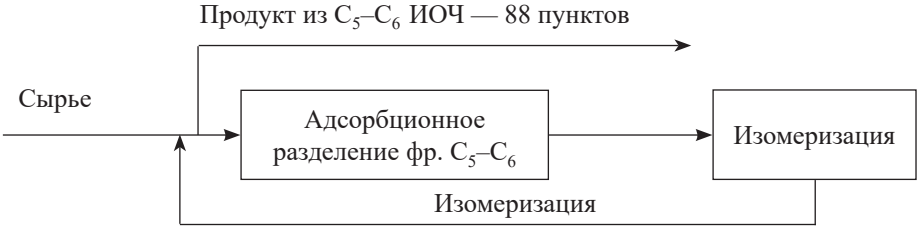


2. С рециркуляцией н-пентана и н-гексана:

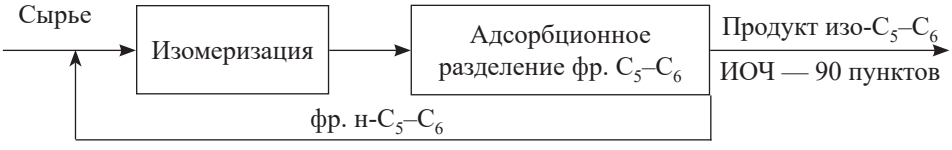


III. Схемы с адсорбционным выделением н-пентана и н-гексана

1. Адсорбционное разделение сырьевого потока:



2. Адсорбционное разделение продуктового потока:



Рассмотрим процессы изомеризации н-пентановой фракции (рис. 8.1).

Продуктами процесса изомеризации являются стабильный изомеризат (выход 80–85 масс. %), головная фракция стабилизации (выход 15–18 масс. %), сырье ГФУ.

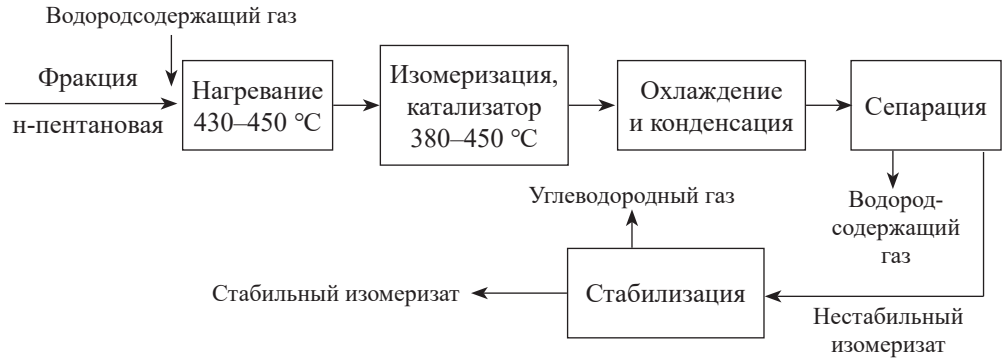


Рис. 8.1. Схема процессов изомеризации н-пентановой фракции

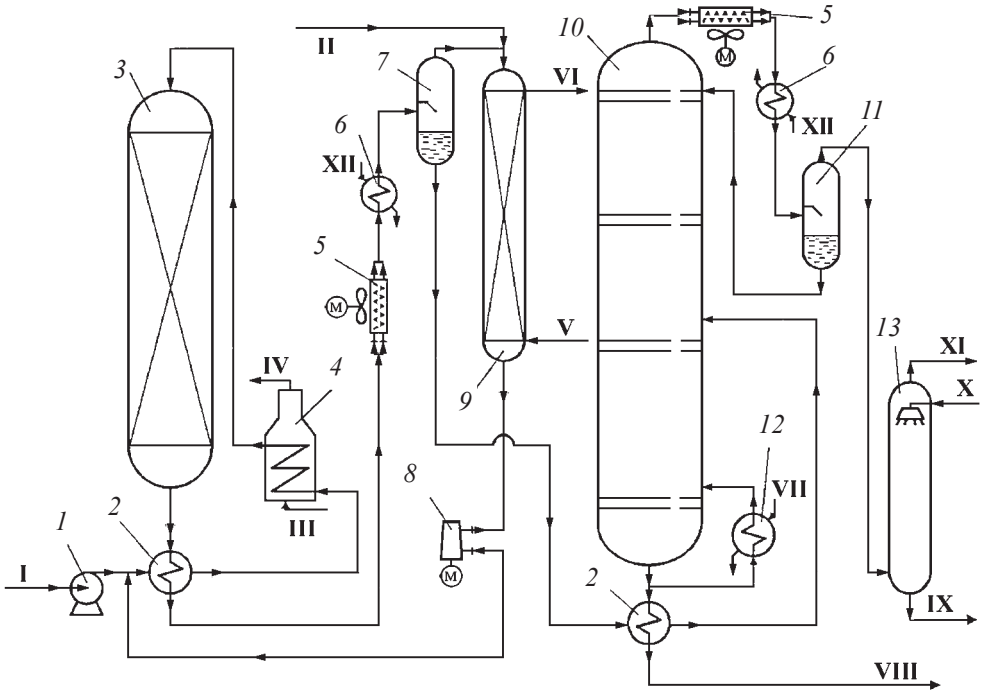


Рис. 8.2. Технологическая схема установки изомеризации [3, с. 239]:

1 — насос; *2* — теплообменник; *3* — реактор; *4* — печь; *5* — аппарат воздушного охлаждения; *6* — холодильник; *7* — сепаратор водородсодержащего газа; *8* — компрессор водородсодержащего газа; *9* — адсорбер, осушитель газа; *10* — стабилизационная колонна; *11* — сепаратор углеводородного газа; *12* — кипятильник; *13* — абсорбер изопентана; I — сырье; II — водород; III — топливный газ; IV — дымовые газы; V — сухой воздух для регенерации адсорбента; VI — влажный воздух; VII — пар; VIII — стабильный изомеризат; IX — насыщенный абсорбент; X — гексановая фракция (абсорбент); XI — жирный газ; XII — вода

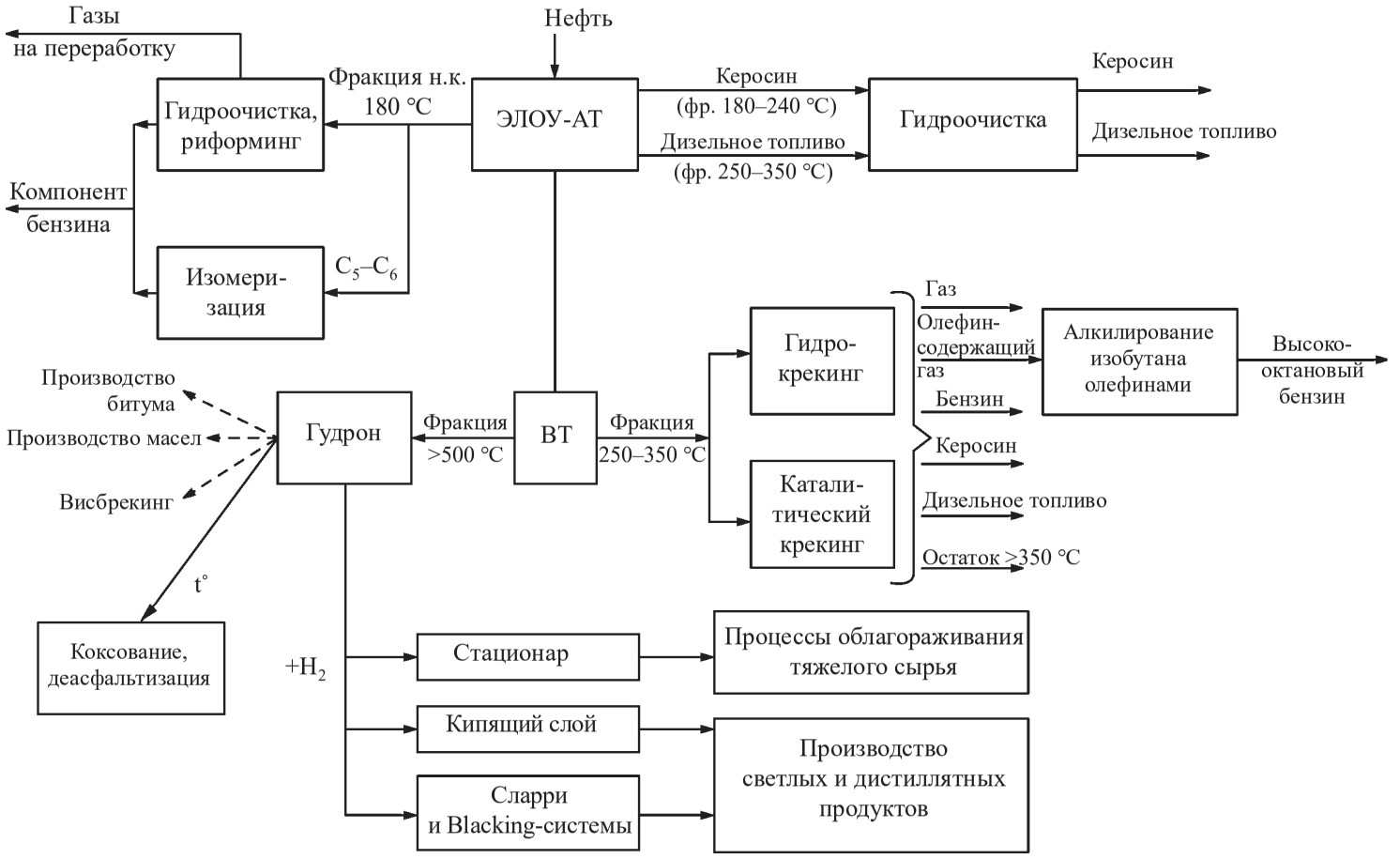


Рис. 8.3. Схема глубокой переработки сернистой нефти:

ЭЛОУ-АТ — электрообессоливание нефти и атмосферная перегонка; ВТ — вакуумная перегонка

Технологическая схема установки изомеризации (рис. 8.2) напоминает схему каталитического риформинга, поэтому сама установка может быть получена реконструкцией установки риформинга. Исходная пентановая фракция поступает на изомеризацию с центральной газофракционирующей установки (ЦГФУ). Сырье I смешивается с водородсодержащим газом, нагревается и поступает в реактор, заполненный катализатором. В начале работы температура в реакторе около 380 °С, а в конце, вследствие некоторого дезактивирования катализатора, она поднимается до температуры 430–450 °С.

Парогазовая смесь продуктов реакции охлаждается и конденсируется. В газовом сепараторе 7 отделяется водородсодержащий газ, который, смешиваясь со свежим водородсодержащим газом II, проходит адсорбер 9, заполненный цеолитом для удаления влаги. Осушенный газ возвращается в процесс. Нестабильный изомеризат забирается из нижней части сепаратора 7, подогревается и поступает в колонну стабилизации, из верхней секции которой уходит углеводородный газ XI, а из нижней — стабильный изомеризат VIII, направляемый на разделение на ЦГФУ.

Изопентан дополнительно извлекается из углеводородного газа гексановой фракцией X, поступающей с ЦГФУ, в абсорбере 13. Насыщенный абсорбент IX возвращается для переработки на центральную газофракционирующую установку.

Схема завода с глубокой переработкой сернистой нефти представлена на рис. 8.3.

Вывод. Отметим технологические особенности изомеризации: низкое потребление водорода, выход продукта приблизительно 100 %. Изомеризацию проводят в среде водорода на катализаторах. Это один из самых рентабельных способов получения высокооктановых компонентов бензина. В результате получают топливо с характеристиками, отвечающими жестким стандартам ЕВРО-5.

Целью изомеризационных процессов в нефтепереработке является получение высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука. В настоящее время наблюдается период активного ввода в эксплуатацию установок изомеризации на российских НПЗ.

8.3. Классификация и назначение гидрокаталитических процессов

Мы рассмотрели четыре темы по гидрокаталитическим процессам (риформинг, гидрокрекинг, гидроочистку и изомеризацию). Подведем итог в виде общей классификации процессов, приведенной ниже.

1. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

1.1. *Селективный гидрокрекинг* нефтяного сырья (топливные фракции, масла, гидравлические жидкости) с целью повышения октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;

1.2. *Легкий крекинг:*

• вакуумных газойлей для повышения содержания изопарофиновых углеводородов в бензинах;

• низкооктановых бензинов для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций.

1.3. *Глубокий гидрокрекинг* дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти.

2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

2.1. Гидроочистка топливных фракций.

2.2. Гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумные газойли, масла, парафины и нефтяные остатки).

2.3. Специальные процессы гидрирования и облагораживания нефтяных фракций:

• гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов;

• гидрирование алкенов с целью повышения окислительной стойкости нефтяных фракций.

3. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:

3.1. Каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг).

3.2. Каталитическая изомеризация легких C_5–C_6 алканов.

За рубежом по глубине превращения сырья процессы делят следующим образом:

• *гидроочистка* — включает процессы, в которых не происходит существенного изменения в молекулярной структуре сырья (например, сероочистка при давлении 3–5 МПа), а также процессы, в которых молекулярная структура сырья меняется до 1–2 % сырья;

• *гидрооблагораживание* — объединяет процессы, в которых до 10 % сырья подвергается изменению молекулярной структуры (например, сочетание: «сероочистка — деароматизация — деазотизация при давлении 6–12 МПа)»;

• *гидрокрекинг* — это процессы (высокого давления — более 10 МПа и среднего давления — менее 10 МПа), в которых более 50 % сырья подвергается деструкции с уменьшением размера молекул;

• *мягкий гидрокрекинг* — 10–50 % сырья подвергается деструкции с уменьшением размера молекул.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Приведите определение изомеров.
2. Цель процесса изомеризации.
3. Основные реакции изомеризации.
4. Перечислите известные процессы изомеризации.
5. Опишите подготовку сырья процесса изомеризации.
6. Нарисуйте схему установки изомеризации.
7. Обоснуйте возможность реконструкции установки риформинга в установку изомеризации.
8. Приведите определение рециркуляции
9. Приведите пример возможности рециркуляции, способствующей повышению октановых чисел.
10. Приведите российскую классификацию гидрокаталитических процессов.
11. Объясните, на чем основана зарубежная классификация гидрокаталитических процессов.
12. Опишите перспективные процессы изомеризации.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Подавалов Ю. А.* Экология нефтегазового производства. М. : Инфра-Инженерия, 2010.

2. *Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г.* Химия и технология нефти и газа. 2-е изд., перераб. Л. : Химия, 1977.

3. *Вержичинская С. В., Дигуров Н. Г., Синицин С. А.* Химия и технология нефти и газа : учеб. пособие. М. : ФОРУМ : ИНФРА-М, 2007.

4. *Ахметов С. А., Сериков Т. П., Кузеев И. Р., Баязитов М. И.* Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : учеб. пособие / под ред. С. А. Ахметова. СПб. : Недра, 2006.

5. *Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., КауфманА. А.* Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых : учеб. пособие. СПб. : Недра, 2009.

Учебное издание

Косарева Маргарита Александровна
Стахеев Сергей Георгиевич
Третьякова Наталья Александровна

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕГАЗОВОГО СЫРЬЯ

Учебное пособие

Зав. редакцией	*М. А. Овечкина*
Редактор	*Т. А. Федорова*
Корректор	*Т. А. Федорова*
Оригинал-макет	*Л. А. Хухаревой*

Подписано в печать 25.11.2022. Формат $70 \times 100^{1}/_{16}$.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,03.
Уч.-изд. л. 7,5. Тираж 30 экз. Заказ 93

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
http://print.urfu.ru

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

УНИВЕРСИТЕТСКОГО КНИГОИЗДАНИЯ
УНИВЕРСИТЕТСКАЯ КНИГА
2020

9 785799 635756