

Т.А. Румянцева, Н.Е. Галанин

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ВТОРИЧНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

Учебное пособие



Иваново 2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

Т.А. Румянцева, Н.Е. Галанин

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ВТОРИЧНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

Учебное пособие

Под редакцией Е.А. Даниловой

Иваново 2019

УДК 661.7 (075.8)

Румянцева, Т.А.

Химия и технология процессов вторичной переработки нефти: учеб. пособие/ Т.А. Румянцева, Н.Е. Галанин; под ред. Е.А. Даниловой; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2019. – 108 с.

В учебном пособии рассмотрены химические превращения и особенности технологии вторичной переработки нефти, включающей термические, каталитические и гидрогенизационные процессы. Представлены типовые технологические схемы соответствующих процессов, условия их проведения и используемое оборудование. Представленные сведения в значительной степени соответствуют действующим в настоящее время практическим технологиям.

Предназначено студентам, обучающимся по ООП подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 – «Химическая технология», профиль подготовки – «Технология органического и нефтехимического синтеза» по дневной и заочной формам обучения.

Табл. 1. Ил. 25. Библиогр.: 38 наим.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.Б. Березин (Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН); кандидат химических наук, технический директор И.Ю. Николаев (ООО «Бета-Силикон»)

© Румянцева Т.А., Галанин Н.Е., 2019
© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

1.	ВВЕДЕНИЕ	4
1.1.	Нефть - национальное богатство	4
1.2.	Химический состав и физические свойства нефти	7
1.3.	Общая схема переработки нефти	8
2.	ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ	13
2.1.	Термические процессы	13
2.1.1.	Механизм реакций термического превращения углеводородов	13
2.1.2.	Термический крекинг	23
2.1.3.	Пиролиз	37
2.1.4.	Коксование	42
2.1.5.	Производство нефтяных битумов	51
2.2.	Каталитические процессы	57
2.2.1.	Каталитический крекинг	61
2.2.2.	Каталитический риформинг	78
2.3.	Гидрогенизационные процессы	89
2.3.1.	Гидрокрекинг нефтяного сырья	90
2.3.2.	Гидроочистка дистиллятов	96
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	104

1. Введение

1.1. Нефть – национальное богатство

Горючими ископаемыми являются: нефть, природный газ, угли, сланцы, торф, которые могут служить источником тепловой энергии. Они залегают на различных глубинах земной коры и образуют так называемые месторождения, залежи. По многочисленным данным нефти на Земле значительно меньше, чем углей. Следовательно, условия, благоприятные для образования нефти и газа, возникали в природе гораздо реже, чем для образования углей.

Нефть во все времена служит источником могущества любой страны, ее национальным богатством. Добыча нефти в России позволила стране встать в один ряд с крупнейшими производителями этого важнейшего топливного ресурса. «Черного золота» в России добывается более 12 % от мировой добычи. Главным конкурентом является Саудовская Аравия. Темп прироста нефтедобычи России в последние годы (*рис. 1*) достигнут благодаря следующим факторам. Во-первых, разработкой и освоением новых месторождений. Во-вторых, активным использованием инновационных технологий, современного оборудования и методов интенсификации нефтедобычи. В-третьих, повышением уровня операционной эффективности участников нефтедобычи вследствие роста производительности труда, минимизации простоев оборудования, оптимизации процесса закупочной деятельности. Наконец, ростом эксплуатационного фонда скважин за счет увеличения объемов эксплуатационного бурения и ввода новых скважин. Резкое падение нефтяных котировок, которое было спровоцировано резким увеличением добычи сланцевой нефти в Соединенных Штатах Америки и рядом других факторов, вынудила крупнейшие нефтяные державы принять ответные меры. Так, например, страны-члены ОПЕК (Organization of Petroleum Exporting Countries) приняли решение о сокращении ежесуточной добычи углеводородов с целью стабилизации цен на «черное золото».

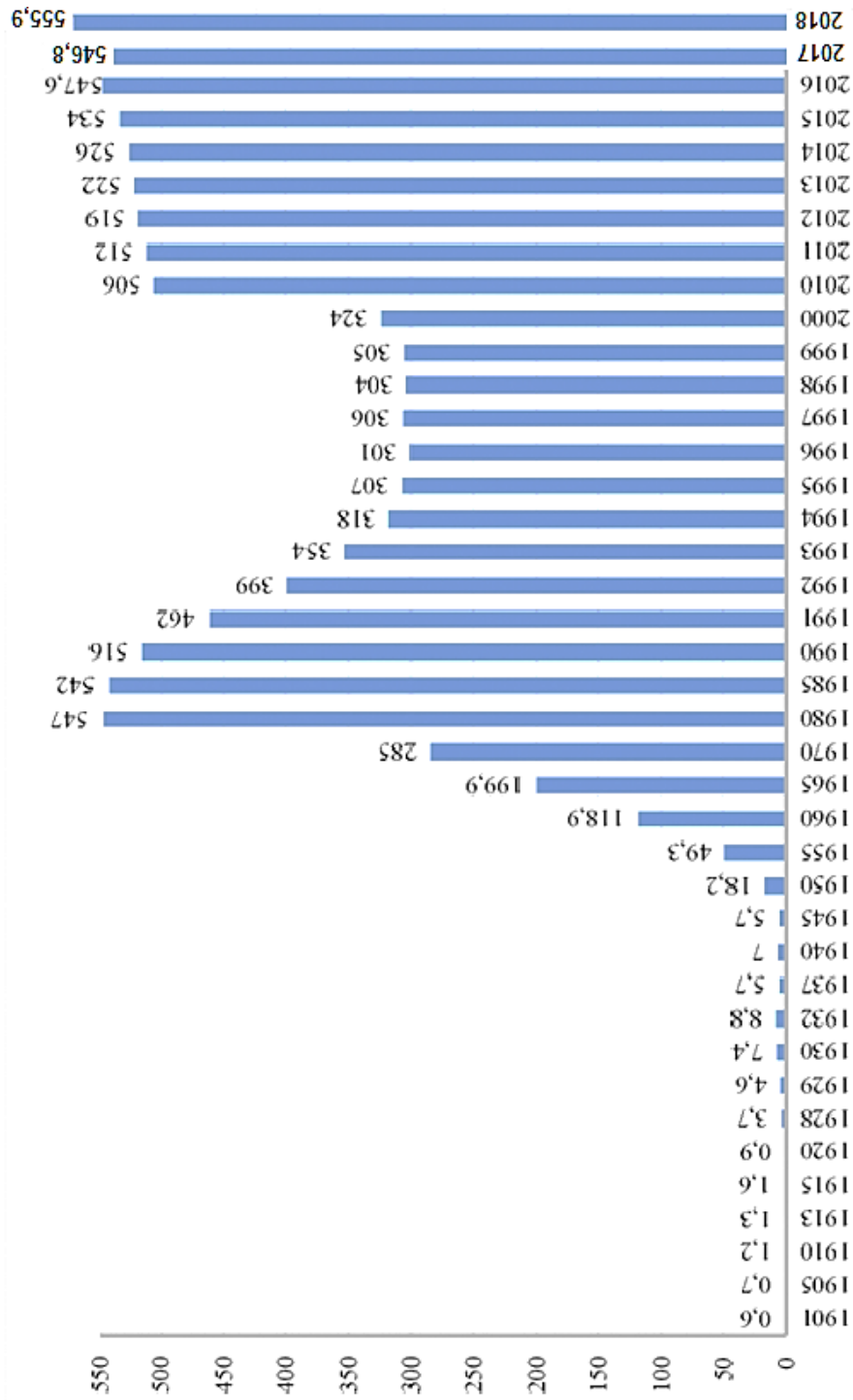


Рис. 1. Добыча нефти (включая конденсат) в России в 1901 – 2018 годы.

Источник: Росстат

Присоединилась к этим договоренностям и Россия. Такие меры позволили прекратить обвал цен, которые начали постепенно расти, данные договоренности продолжают выполняться. Мировая нефтедобыча сократилась, что позволило выровнять уровень спроса и предложения. Среди стран, которые отказались ограничить объемы своей нефтедобычи, самыми значимыми являются США и Иран. Снятие санкций с Ирана позволило начать свободную торговлю нефтью на мировых рынках. Поскольку экономическая ситуация в этом ближневосточном государстве достаточно непростая, нефтяные доходы очень нужны Ирану. Однако в отличие от Соединенных Штатов, которые могут нарастить объемы добываемого сырья в значительных масштабах, текущее состояние нефтедобывающей отрасли Ирана, долгое время находившейся в изоляции от современных мировых технологий извлечения полезных ископаемых, сколь-нибудь значимо повлиять на мировые котировки не позволяет. Уровень добычи нефти в этой стране за последние годы остается на постоянном уровне.

В настоящее время в промышленно развитых странах вся добываемая и покупаемая нефть идет на переработку. При этом около 90 % всей массы нефтепродуктов – топливо и масла, и только 10 % – сырье для нефтехимии. Трудно найти такую отрасль народного хозяйства, где не находила бы применение нефть и продукты ее переработки. Большое значение имеет нефть в качестве сырья для химической промышленности. Нефть создала не только новый уровень производительных сил общества, но и новую отрасль науки – нефтехимию, возникшую на стыке органической химии, химии нефти и физической химии. Нефтехимия стала важной отраслью перерабатывающей промышленности, производящей химические продукты из нефти, попутных и природных газов и их отдельных компонентов. На долю нефтехимии приходится свыше четверти всей химической продукции мира. Нефтехимия – одна из самых важных отраслей тяжелой промышленности.

1.2. Химический состав и физические свойства нефти

С химической точки зрения нефть представляет собой систему углеводородов, в которой присутствуют также соединения, содержащие, помимо углерода и водорода, азот, серу, кислород и другие элементы.

Обычная (усредненная) нефть состоит из следующих элементов:

- углерод ~ 84 %
- водород ~ 13 %
- сера ~ 1 – 3 %
- азот ~ менее 1 %
- кислород ~ менее 1 %
- металлы ~ менее 1 % (железо, никель, ванадий, медь, хром, кобальт, молибден и др.)
- соли ~ менее 1 % (хлорид кальция, хлорид магния, хлорид натрия и др.)

Таким образом, нефть является ценным сырьем для химической переработки, и, в связи с ее ограниченными запасами, большое значение приобретает исследование путей ее наиболее рациональной переработки.

В зависимости от того, какова концентрация в этом веществе различных видов углеводородных соединений, химические и физические свойства нефти могут быть различны. Другими словами, компоненты нефти влияют на её свойства и внешний вид.

Нефть представляет собой жидкость от светло-коричневого (почти бесцветного) до тёмно-бурого (почти чёрного) цвета, хотя бывают образцы даже изумрудно-зелёной нефти. Нефть характеризуется определенным набором физических параметров, которые позволяют контролировать качество нефти, классифицировать нефть, оценивать ее стоимость, а также рассчитывать и проектировать нефтепроводы, перерабатывающую и другую технологическую аппаратуру. Стоит отметить, что физические свойства нефти, находящейся глубоко в пласте, значительно отличаются от свойств уже поднятой на

поверхность и дегазированной нефти. Это объясняется влиянием на залегающую нефть давления, температуры, а также наличием растворенного газа. Важно знать физические характеристики пластовой нефти, которые необходимы при расчете запасов нефти и газа, составлении технологических схем разработки.

В большинстве случаев физические параметры нефти укладываются в определенный интервал значений (табл. 1).

Таблица 1

Физические параметры нефти

<i>Показатель</i>	<i>Значение (нормальные условия)</i>
Плотность	0,65 – 1,05 г/см ³
Вязкость кинематическая	2 – 300 мм ² /с
Средняя молекулярная масса	220 – 400 г/моль
Температура вспышки	-35...+121 °С
Диэлектрическая проницаемость	2,0 – 2,5
Удельная теплоемкость	1,7 – 2,1 кДж/(кг·К)
Удельная теплота сгорания	43,7 – 46,2 МДж/кг

Нефть растворима в органических растворителях, в обычных условиях нерастворима в воде, но может образовывать с ней стойкие эмульсии.

1.3. Общая схема переработки нефти

Из нефтяных скважин (схема 1) в общем случае извлекается сложная смесь, состоящая из нефти, попутного нефтяного газа, воды и механических примесей (песка, окалины и т.д.). В таком виде транспортировать продукцию нефтяных скважин по магистральным нефтепроводам нельзя. Во - первых, вода – это балласт, перекачка которого не приносит прибыли. Во - вторых, при совместном течении нефти, газа и воды имеют место значительно большие потери давления на преодоление сил трения, чем при перекачке одной нефти. Кроме того, велико сопротивление, создаваемое газовыми шапками, защемленными в вершинах профиля и скоплений воды в пониженных точках

трассы. В - третьих, минерализованная пластовая вода вызывает ускоренную коррозию трубопроводов и резервуаров, а частицы механических примесей – абразивный износ оборудования.

Целью промысловой подготовки нефти является ее:

- 1) дегазация;
- 2) обезвоживание;
- 3) обессоливание;
- 4) стабилизация.

Подготовка нефти на нефтепромыслах осуществляется на различных установках, окончательное же обессоливание и обезвоживание нефти проводят на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), куда нефть в основном доставляется трубопроводным транспортом, на специальных электрообессоливающих установках (ЭЛОУ). На НПЗ в результате подготовки нефти содержание в ней воды снижается до 0,1 мас. %, а содержание солей до 3 – 5 мг/л.

Промышленная переработка нефти на современных НПЗ осуществляется путем сложной многоступенчатой физической и химической переработки на отдельных или комбинированных крупнотоннажных технологических процессах (установках, цехах), предназначенных для получения различных компонентов или ассортиментов товарных нефтепродуктов.

Существует три основных направления переработки нефти:

- топливное;
- топливно-масляное;
- нефтехимическое или комплексное (топливно – нефтехимическое или топливно – масляно – нефтехимическое).

При топливном направлении нефть в основном перерабатывается на моторные и котельные топлива. По топливно-масляному варианту переработки наряду с моторными топливами получают различные сорта смазочных масел.

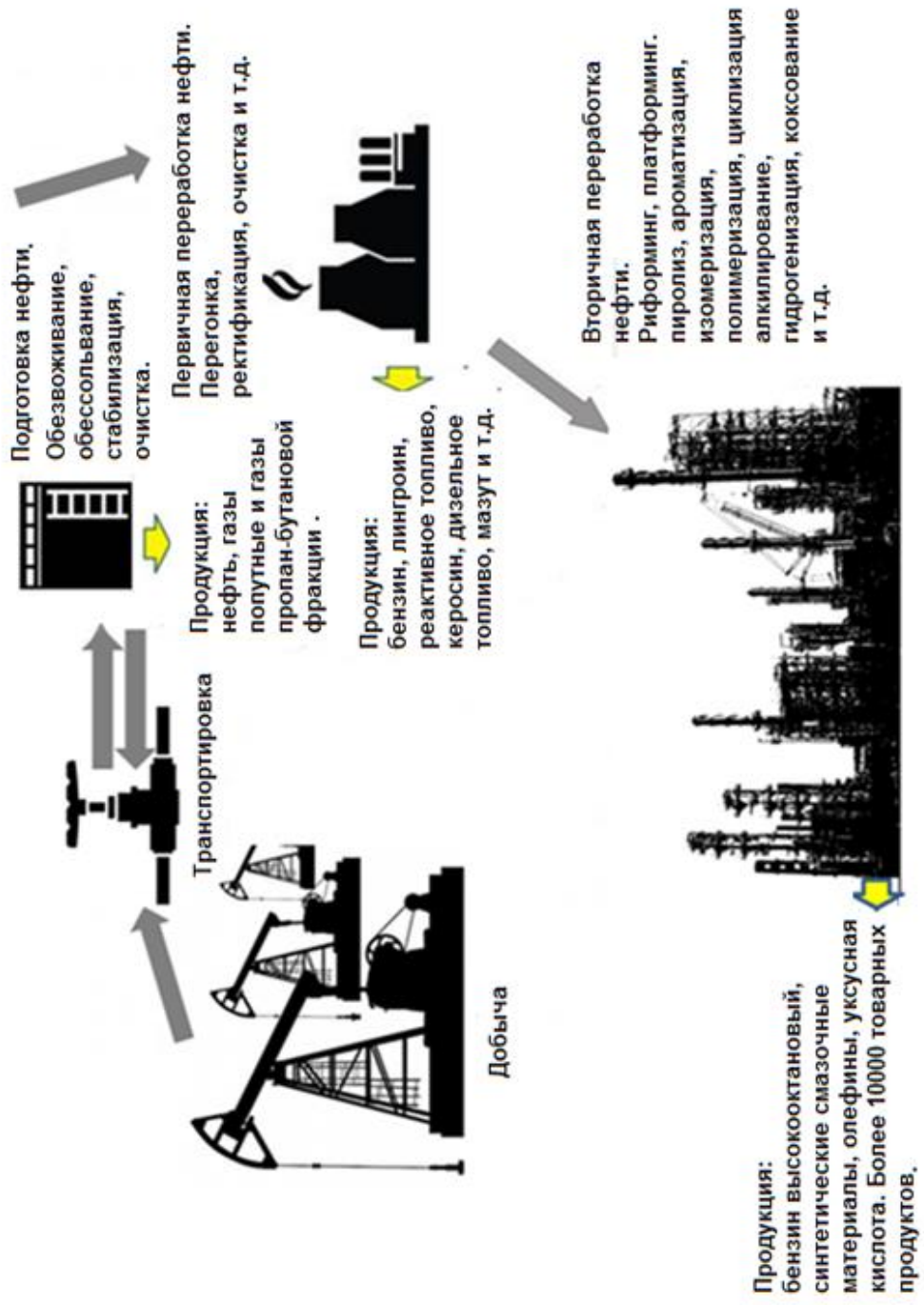


Схема 1.Общая схема переработки нефти

Для производства последних подбирают обычно нефти с высоким потенциальным содержанием масляных фракций с учетом их качества. Нефтехимическая и комплексная переработка нефти предусматривает, наряду с топливами и маслами, производство сырья для нефтехимии (ароматические углеводороды, парафины, сырье для пиролиза и др.), а в ряде случаев – выпуск товарной продукции нефтехимического синтеза. Выбор конкретного направления и, соответственно, схем переработки нефтяного сырья и ассортимента выпускаемых нефтепродуктов обуславливается, прежде всего, качеством нефти, ее отдельных топливных и масляных фракций, требованиями к качеству товарных нефтепродуктов, а также потребностями в них данного экономического района.

Переработка нефти начинается с ее первичной перегонки. *Нефть* - сложная смесь взаимно растворимых углеводородов, имеющих различные температуры кипения. В упрощенном виде: чем длиннее молекула углеводорода, тем выше его точка кипения. Сырьем для установок первичной перегонки служат нефть и газовый конденсат.

Перегонка (дистилляция) – это процесс разделения смеси взаимно растворимых жидкостей на фракции, которые отличаются по температурам кипения как между собой, так и с исходной смесью. На современных установках перегонка нефти проводится с применением однократного испарения. При однократном испарении низкокипящие фракции, перейдя в пары, остаются в аппарате и снижают парциальное давление испаряющихся высококипящих фракций, что дает возможность вести перегонку при более низких температурах.

При однократном испарении и последующей конденсации паров получают две фракции: легкую, в которой содержится больше низкокипящих компонентов, и тяжелую, с меньшим числом низкокипящих компонентов, чем в исходном сырье, т. е. при перегонке происходит обогащение одной фазы низкокипящими, а другой высококипящими компонентами. При этом достичь требуемого разделения компонентов нефти и получить конечные продукты, кипящие в

заданных температурных интервалах, используя перегонку, нельзя. В связи с этим после однократного испарения нефтяные пары подвергают ректификации.

На установках первичной перегонки нефти однократное испарение и ректификация, как правило, совмещаются. Для перегонки нефти используют одно- и двухступенчатые трубчатые установки. Теплоту, необходимую для проведения процесса, получают в трубчатых печах. Эти процессы осуществляют на атмосферных трубчатых (АТ) установках и вакуумных трубчатых (ВТ) установках.

Основными продуктами первичной переработки нефти являются:

- газ (бутан, пропан);
- бензиновые фракции;
- керосиновый дистиллят;
- дизельное топливо или газойль;
- смазочные масла;
- остаток (мазут).

Все они находят свое самостоятельное применение и служат сырьем в процессах основного органического синтеза.

2. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

По количеству перерабатываемой нефти Россия входит в число лидирующих стран мира, но при этом глубина ее переработки не превышает 81 %. Очевидно, что необходимо повышать глубину переработки нефти за счет, в основном, более интенсивного развития деструктивных процессов переработки тяжелого углеводородного сырья с получением ценных топливных и нефтехимических продуктов. К этим процессам относятся термические, каталитические и гидрогенизационные процессы переработки тяжелого углеводородного сырья, в частности мазута, гудрона и др.

2.1. Термические процессы

Термические процессы углеводородов протекают при повышенных температурах с разрывом связей по свободно-радикальному цепному механизму. Кроме газообразных и жидких веществ, при термических процессах образуются и твердые вещества – углерод (сажа) или кокс. Образование сажи объясняется распадом углеводородов до свободного углерода.

2.1.1. Механизм реакций термического превращения углеводородов

При высоких температурах углеводороды претерпевают различные превращения – термический распад, изомеризацию и др. реакции. Обычно термические реакции имеют радикально - цепной механизм.

Цепными реакциями называются реакции, которые состоят из ряда параллельно-последовательных реакций, в которых участвуют как радикалы, так и валентно-насыщенные молекулы.

Можно выделить несколько стадий этого процесса:

- 1) зарождение цепи, при этом образуются свободные радикалы, атомы или молекулы, имеющие неспаренный электрон;
- 2) продолжение цепи, ведущее к образованию продуктов реакции;
- 3) обрыв цепи, когда свободные радикалы исчезают.

Рассмотрим более подробно эти процессы на примере алканов.

А) Зарождение цепи.

Немаловажным понятием для реакций расщепления является понятие энергии разрыва (диссоциации) связи. Энергия разрыва связи – это энергия, которую необходимо затратить, чтобы гомолитически разорвать связь между атомами в молекуле. Предельные углеводороды расщепляются как по связям $C-C$, так и по связям $C-H$. В нормальных алканах с длинной цепью энергия разрыва $C-C$ - и $C-H$ -связей несколько уменьшается к середине цепи, однако связь $C-C$ всегда остается значительно меньше связи $C-H$.

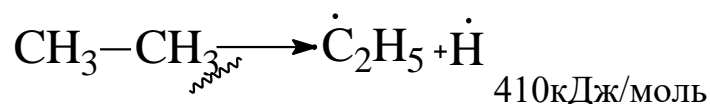
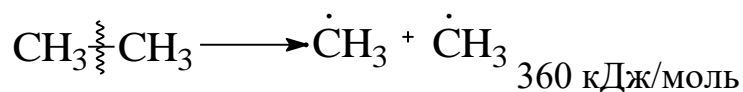
Так у октана: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$.

Энергия связей, кДж/моль:

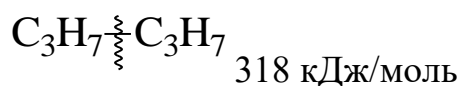
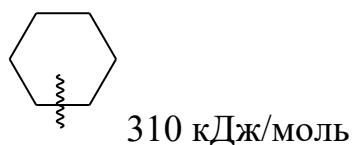
$C-C$	335	322	314	310	314	322	335
$C-H$	394	373	364	360	360	364	373 394

С повышением температуры различие в прочности связей уменьшается, поэтому при умеренной температуре (400 – 500 °С) разрыв углеводородной цепи происходит посередине, а при более высокой температуре разрыв возможен и по другим связям.

Так у этана энергия разрыва $C-C$ - и $C-H$ -связей соответственно 360 и 410 кДж/моль.



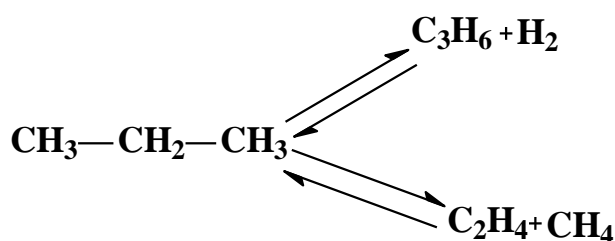
Связь $C-C$ в циклоалканах менее прочная, чем в нормальных алканах.



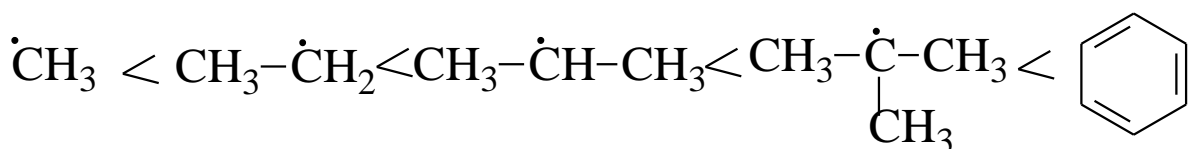
У низших алканов (этан, пропан) реакция дегидрирования является преобладающей. Это можно объяснить тем, что в молекулах низших алканов число связей $C-H$ значительно превышает число связей $C-C$.

В аренах связи $C-H$ и $C-C$ прочнее, чем в алканах. Легче идет разрыв по $C-H$ -связи, а связи, сопряженные с ароматическим кольцом, ослаблены. Сопряжение с кольцом снижает прочность связи примерно в той же мере, как и сопряжение с двойной связью.

Наиболее термически устойчив метан. Пропан расщепляется легче, чем метан и этан. Деструкция идет по двум направлениям при температуре выше 450 °С.



Начиная с пентана, расщепление по связи $C-C$ становится преобладающим. Разрыв происходит таким образом, чтобы в результате образовался наиболее устойчивый радикал. Устойчивость радикалов возрастает в следующем ряду:

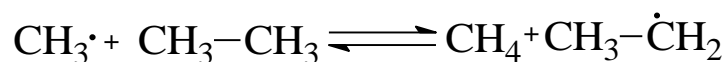


Б) Реакции продолжения цепи.

Образовавшийся нестабильный радикал, обладая наибольшей реакционной способностью, начинает цепь превращений, ведущих к образованию продуктов реакции.

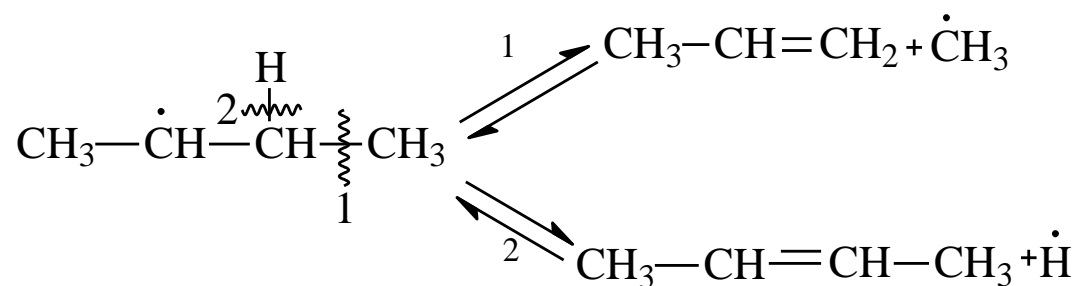
Для радикалов характерны следующие группы реакций:

1) Реакции радикалов с молекулами углеводородов:



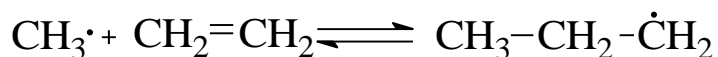
Низшие свободные радикалы ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$) при столкновении с молекулами алканов отрывают от них атомы водорода. Другие радикалы (состава C_3 , C_4 и выше) также могут вступать в эти реакции при повышенных давлениях (2 – 5 МПа) и температурах до 600 °С. Однако в условиях пиролиза они значительно легче распадаются, чем вступают в эти реакции.

- 2) Распад радикалов с образованием алкенов и радикальных частиц:

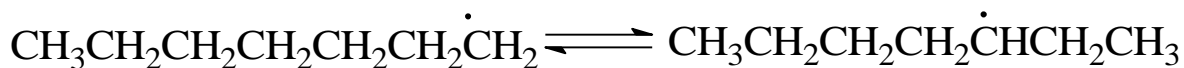


Радикалы распадаются по β – связям или $\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{H}$, находящимся в β - положении по отношению к атому углерода с непаренным электроном. Относительно устойчивыми к распаду являются низшие алифатические радикалы: $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CH}_3\text{CH}_2$. Такие радикалы, как $\text{CH}_3-\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$, могут распадаться только с разрывом $\beta\text{-C}-\text{H}$ -связей. Другие радикалы распадаются с разрывом как $\beta\text{-C}-\text{C}$ -, так и $\beta\text{-C}-\text{H}$ -связей, причем разрыв связей $\beta\text{-C}-\text{C}$ протекает легче.

- 3) Присоединение радикалов по двойной связи:



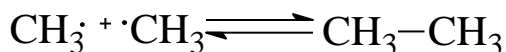
- 4) Реакции изомеризации:



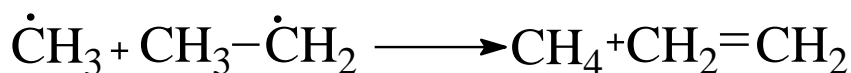
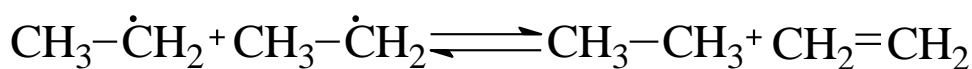
Изомеризации протекает значительно медленнее, чем распад по β - связи.

В) Реакции обрыва цепи.

- 1) Реакции димеризации:



- 2) Реакции диспропорционирования:



Термические превращения алкенов

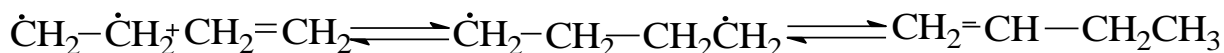
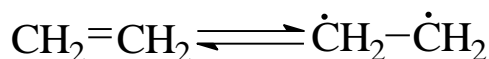
Следует отметить, что непредельные углеводороды являются более термически стабильными по сравнению с алканами. В условиях термического крекинга и пиролиза низшие алканы подвергаются следующим превращениям:

1. Полимеризация.

а) при температуре до 500 °С и атмосферном давлении:

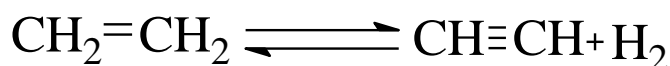
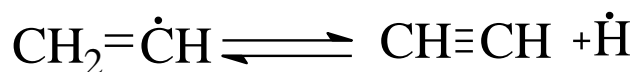
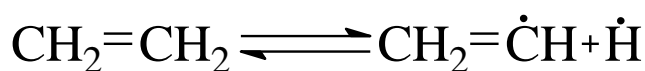


б) под давлением и при более высоких температурах реакция идет через образование бирадикала, который взаимодействует с молекулой алкена:

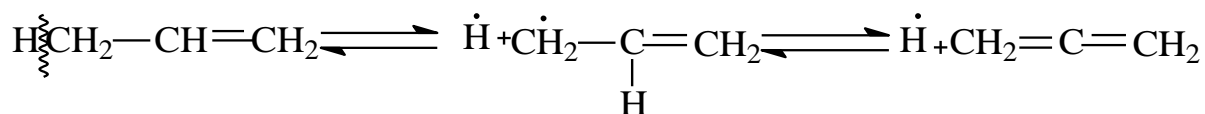


2. Дегидрирование:

В процессе крекинга этилена образуется ацетилен (около 1000 °С).



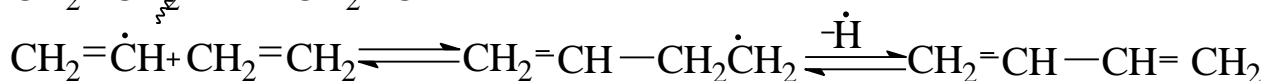
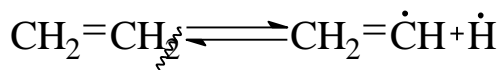
В случае пропилена разрывается наиболее слабая C-H-связь аллильного атома углерода в результате чего образуется аллен:



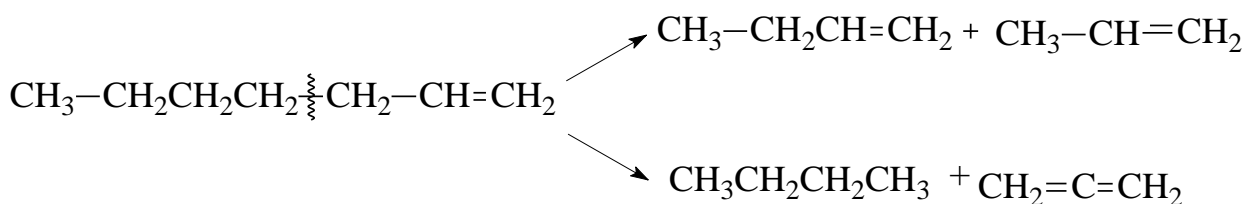
3. Дегидроконденсация:

Механизм этой реакции включает разрыв связи C-H с образованием

винила, с последующим присоединением его к этилену.



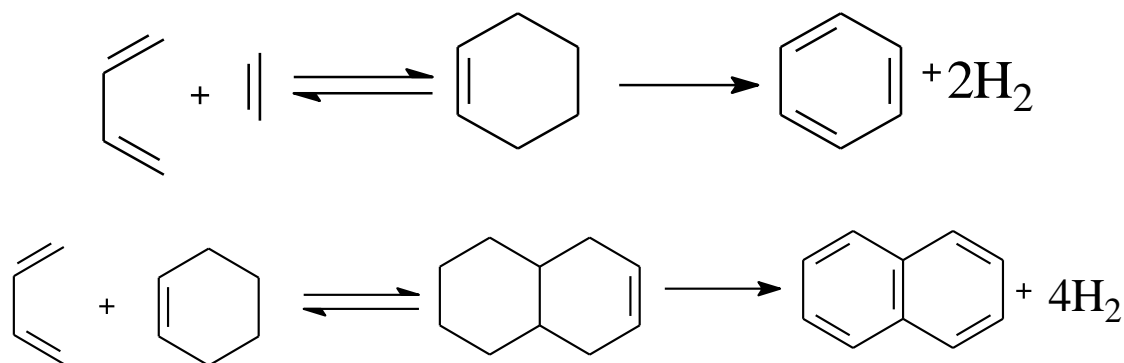
4. Высшие алкены при температуре 400 - 450 °С в реакциях дегидрирования, полимеризации и дегидроконденсации практически не участвуют, а преимущественно распадаются по β-С-С, образуя алкан и диен или алкены меньшей молекулярной массы.



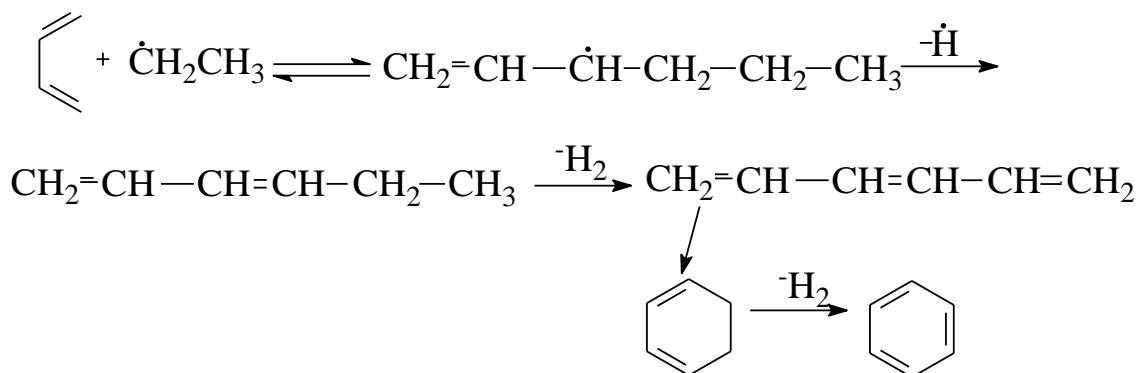
Термические превращения диеновых соединений

Диеновые углеводороды являются более устойчивыми, чем алкены.

До температур 700 °С протекают реакции по схеме диенового с образованием в конечном итоге ароматических соединений.



При более высоких температурах (при пиролизе) диеновый синтез практически не протекает, а основное значение приобретает разложение по цепному радикальному механизму.



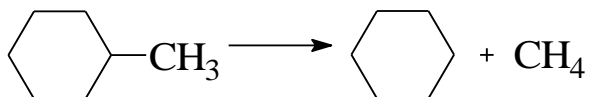
Дегидроконденсация алкадиенов, диеновый синтез и циклизация сильноненасыщенных соединений являются промежуточными ступенями, ведущими к ароматизации продуктов термических превращений углеводородов нефтяных фракций.

Термические превращения циклоалканов

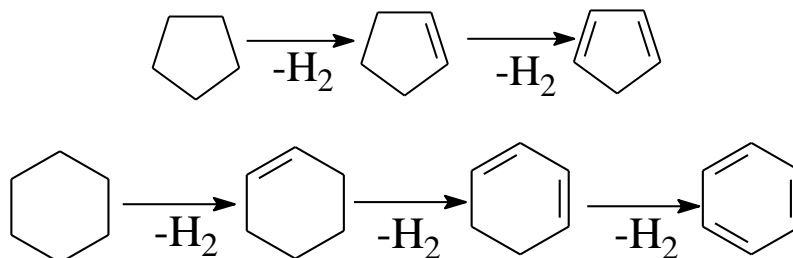
Циклоалканы термически стабильнее алканов. Для них выделяют 4 типа превращений:

1. Деалкилирование (укорачивание боковых цепей).

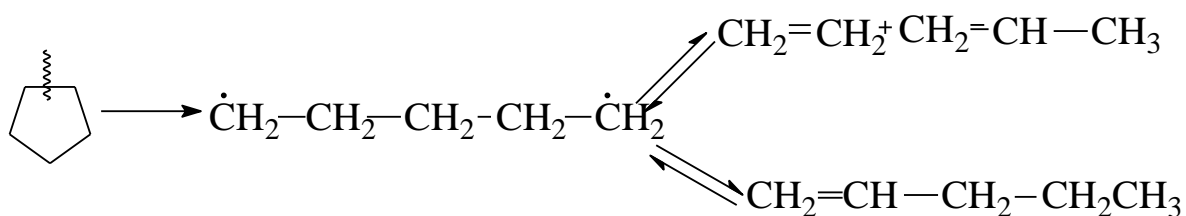
Реакция характерна для алкилциклопентанов и алкилциклогексанов. Зарождение цепи происходит путем разрыва связи C–C боковой цепи, либо отрыва метильной группы от метилпроизводных.



2. Дегидрирование цикла с образованием непредельных циклических и ароматических углеводородов.

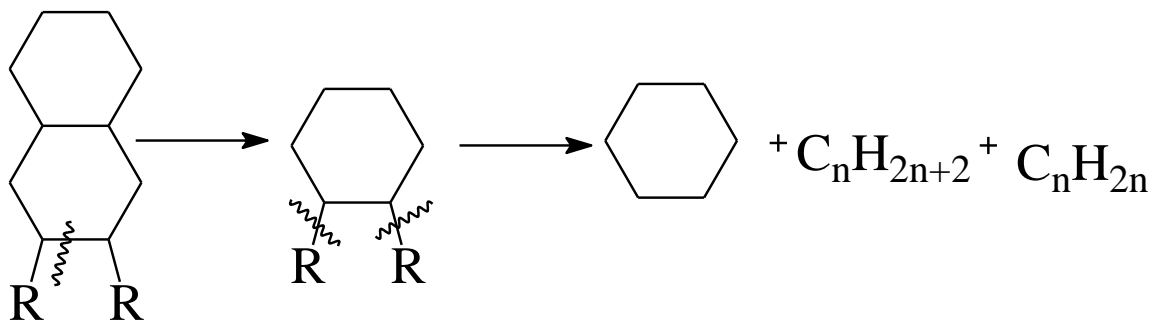


3. При температурах 600 – 700 °С циклопентан и циклогексан могут распадаться с образованием непредельных углеводородов.



Механизм данной реакции радикальный, но не цепной. Это объясняется быстрой стабилизацией образующегося бирадикала при разрыве по связи C–C.

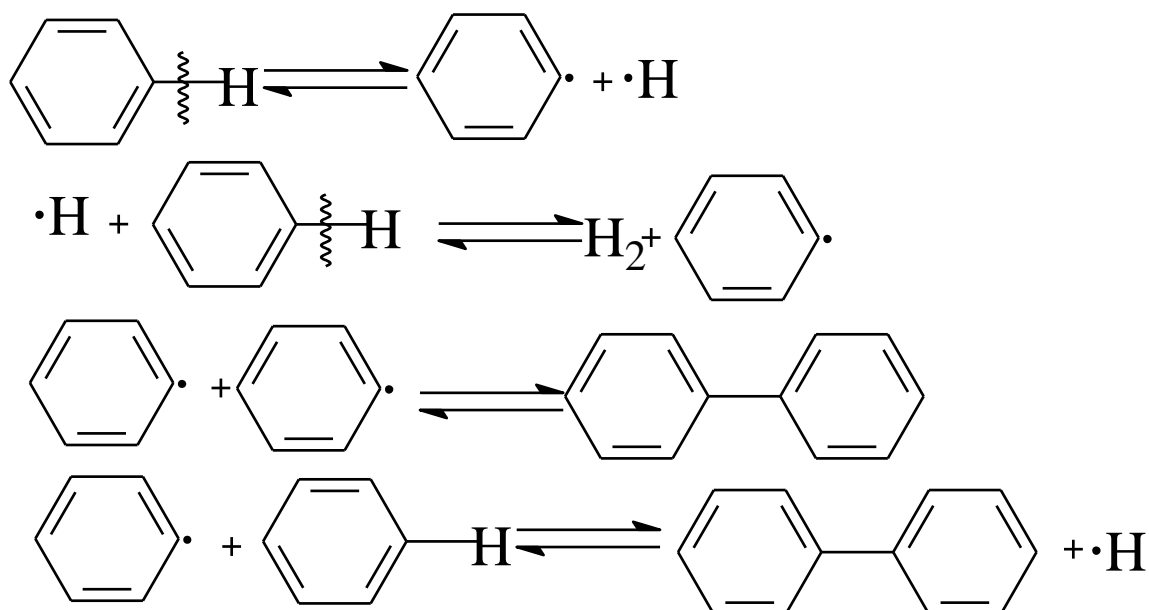
4. Частичная или полная дециклизация полициклических циклоалканов. Нередко этой реакции предшествует деалкилирование.



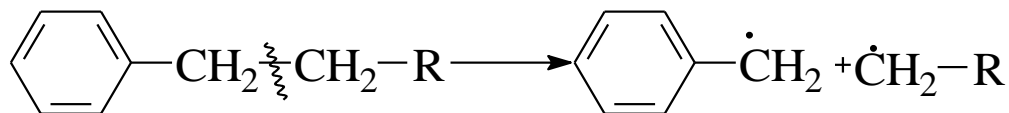
Термические превращения ароматических углеводородов

Бензол и другие незамещенные ароматические углеводороды более термически устойчивы в условиях крекинга, чем алканы, алкены и нафтены.

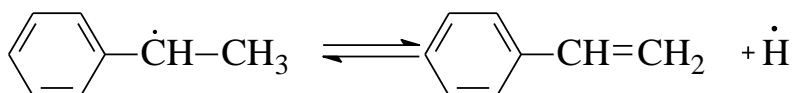
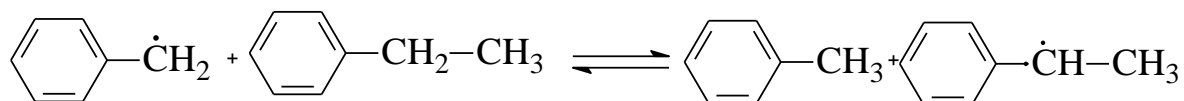
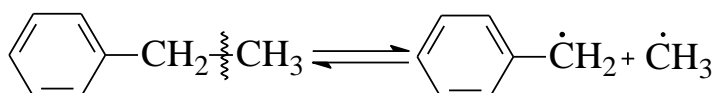
При высоких температурах процесса пиролиза бензол конденсируется по схеме (механизм радикально-цепной).



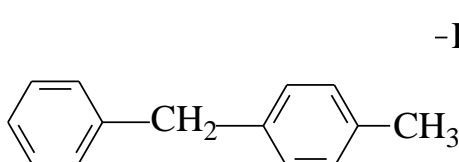
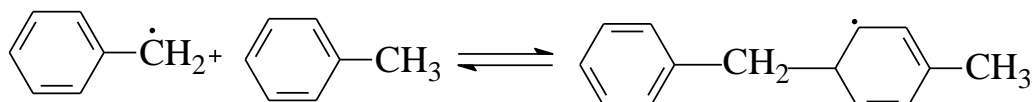
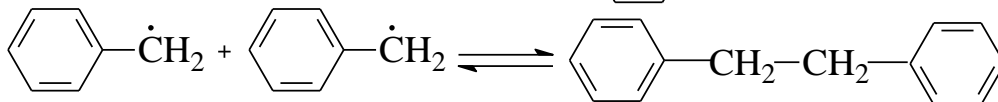
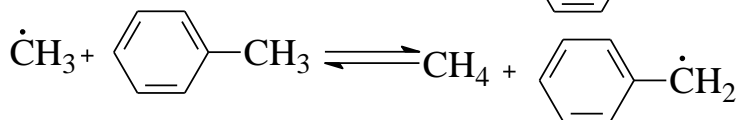
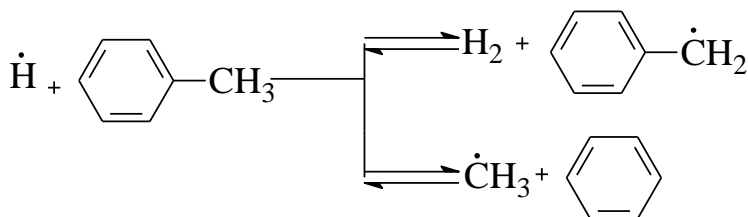
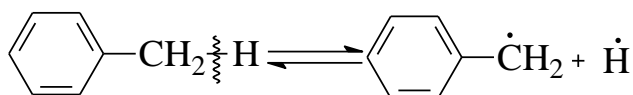
Замещенные ароматические углеводороды, у которых связь C–C расположена рядом с ароматическим кольцом, достаточно легко подвергаются термическому крекингу, причем распад происходит по наиболее слабой связи β-C–C по отношению к бензольному ядру.



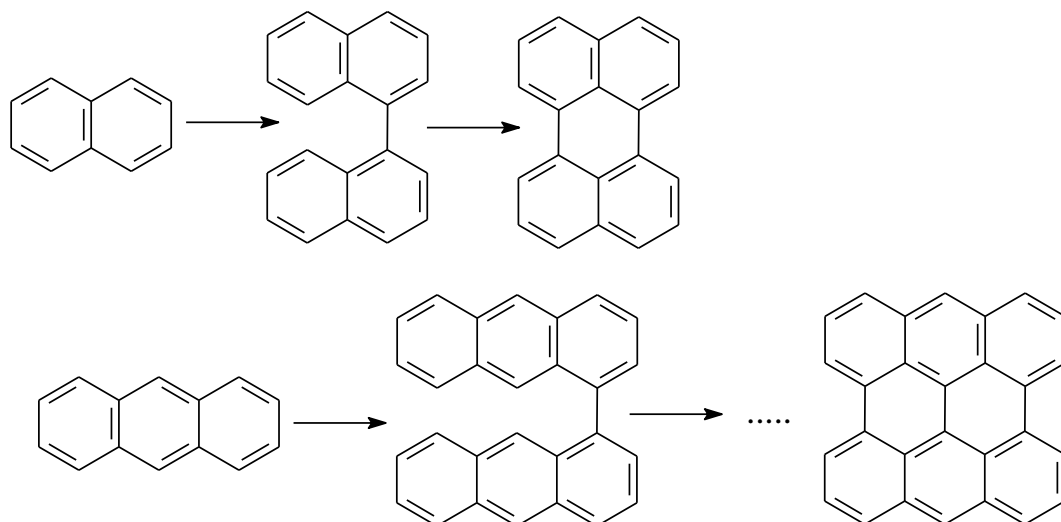
Так для этилбензола распад выглядит следующим образом:



Толуол расщепляется по наиболее слабой связи C–H бензильного атома углерода.

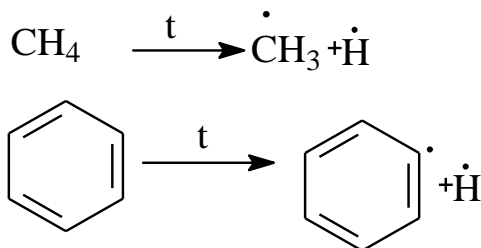


В ходе дегидроконденсации полиядерные ароматические углеводороды образуют карбиды и нафтеновый кокс, сажу.

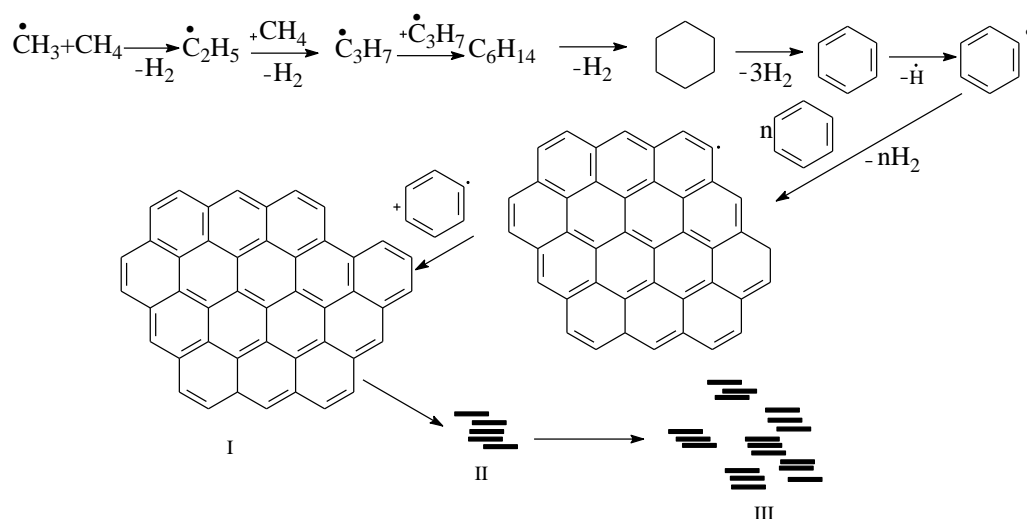


Радикально цепной механизм образования сажи можно представить следующим образом:

1 этап – отрыв водорода от молекулы углеводорода:



2 этап – взаимодействие углеводородных радикалов с образованием более тяжелых и устойчивых радикалов:



Сажевые слои (I) под действием сил межмолекулярного взаимодействия объединяются в ассоциаты (II), а затем в сажевые частицы (III). Сажевые частицы, имеющие форму, близкую к шарообразной, объединяются в сажевые структуры.

Основными процессами термической переработки нефти являются: термический крекинг, пиролиз, коксование и производство нефтяных битумов. Каждый из этих процессов имеет свои особенности - определенные условия процесса и технологическое оформление, которые будут рассмотрены далее.

2.1.2. Термический крекинг

Термический крекинг – это процесс разложения высокомолекулярных углеводородов на более легкие. Сырьем для термического крекинга являются мазут и другие тяжелые нефтяные остатки. При высоких температурах и давлении длинноцепочные молекулы сырья расщепляются. Продукты реакции разделяются с получением топливных компонентов, газа и крекинг-остатка. Различают неглубокий, глубокий (жидкофазный) и высокотемпературный (парофазный) вид термического крекинга.

Неглубокий термический крекинг (*висбрекинг*), протекающий при температурах 480 – 500 °С и давлении 1,5 – 2,0 МПа, служит для получения котельного топлива за счет снижения вязкости исходного сырья (мазут, гудрон, полугудрон).

Глубокий термический крекинг, протекающий при температурах 500 - 540 °С и давлении более 5,0 МПа, применяется для получения бензина с лучшими антидетонационными характеристиками (крекинг-бензин) из бензино - лигроиновых и керосино-газойлевых фракций.

Парофазный крекинг при температурах 580 – 600 °С и давлении 0,2 - 0,3 МПа служит для получения бензина с более высоким октановым числом из керосино-газойлевых фракций. Попутно получается большое количество газа, содержащего значительное количество непредельных углеводородов.

Побочными продуктами термического крекинга являются газ, крекинг-остаток и тяжелая смола.

Условия проведения процесса

1. Температуру крекинга можно рассматривать как фактор, ускоряющий реакции крекинга и определяющий фазовое состояние сырья и продуктов крекинга (жидкость / пар). Повышение температуры в наибольшей степени ускоряет реакции разложения сырья. Поэтому, чем выше температура крекинга, тем больше выход продуктов расщепления – газа, бензина и других легких фракций. По закону Вант-Гоффа скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза при увеличении температуры сырья на 10 °С. Этот закон применим при термическом крекинге в области температур от 450 до 510 °С, то есть в области температур практического крекинга.

2. Продолжительность пребывания сырья в зоне реакции при одной и той же температуре влияет на степень превращения сырья и глубину разложения. Чем больше время пребывания сырья в зоне реакции, тем выше глубина разложения, но тем больше будет образовываться и кокса. Поэтому время пребывания сырья в зоне реакции (например, в трубах печи термического крекинга или висбрекинга) сводится к минимуму, ограничиваясь 1,5 – 2 мин с целью исключения быстрого отложения кокса в трубах печи при высоких температурах.

3. Давление в ходе процесса термокрекинга поддерживают сравнительно высокое, чтобы сократить реакционный объем и обеспечить при этом определенное время пребывания. При крекинге тяжелого сырья в диапазоне сравнительно низких температур давление на скорость и направление реакций сказывается незначительно. Однако как только образуются продукты распада, или исходное сырье переходит в паровую фазу, роль давления повышается. С повышением давления возрастает скорость вторичных реакций, в которые вступают продукты распада (полимеризация, циклизация, алкилирование, гидрирование). С повышением давления снижается выход газообразных

продуктов крекинга, увеличивается выход продуктов уплотнения.

Технологическое оформление

В настоящее время выделяют два основных направления: «печной» висбрекинг, в котором высокая температура (480 – 500 °С) сочетается с коротким временем пребывания (1,5 – 2 мин); висбрекинг с выносной реакционной камерой (реактором), где процесс проводят с восходящим или нисходящим потоком (430 – 450 °С, 10 – 15 мин).

При висбрекинге с реакционной камерой тепловая нагрузка на печь ниже. Однако при «печном» крекинге получается более стабильный крекинг – остаток с меньшим выходом газа и бензина, но зато с повышенным выходом газойлевых фракций. Установки печного висбрекинга в России не применяются. Это связано с повышенной вязкостью и коксуемостью остаточного сырья из отечественной нефти.

Рассмотрим схему установки висбрекинга с реактором (*рис. 2*). Сырье I (мазут или гудрон) подогревается в печи 2 и подвергается висбрекингу в реакционной камере 3, работающей при давлении около 1,7 МПа. После нее смесь продуктов разбавляется и охлаждается частью выходящего из фракционирующей колонны 5 газойля III. Полученная смесь продуктов направляется далее во фракционирующую колонну 5, где происходит разделение на бензиновую VI, керосиновую VII и газойлевую III фракции, углеводородный газ V и крекинг-остаток IV. В сепараторе низкого давления 7 происходит отделение углеводородного газа V от бензина VI.

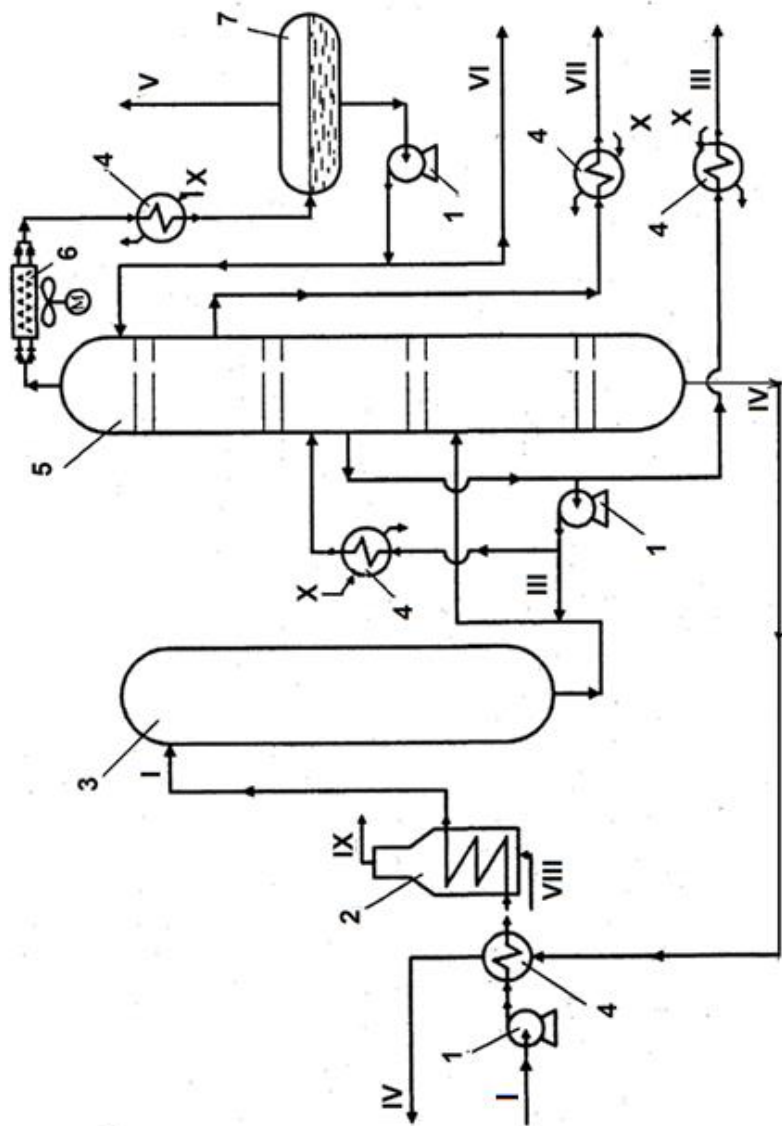


Рис. 2. Схема установки висбрекинга с реактором: 1 - насос; 2 - печь; 3 - реактор; 4 - теплообменник; 5 - фракционирующая колонна; 6 - аппарат воздушного охлаждения; 7 - сепаратор; I - сырье; II - вода; III - газойлевая фракция; IV - крекин-остаток; V - углеводородный газ; VI - бензиновая фракция; VII - керосиновая фракция; VIII - топливный газ; IX - дымовые газы; X - вода

Основное оборудование

А. Трубчатые печи

В качестве основного оборудования для термического крекинга используются трубчатые печи, но, в отличие от прямой перегонки, при термическом крекинге в печах протекает не только нагрев, но и различные химические превращения, приводящие к изменению состава и строения молекул углеводородов различных классов.

Печи весьма разнообразны по конструктивному оформлению. Они различаются расположением труб (вертикальное или горизонтальное); формой печи (коробчатая или цилиндрическая); количеством камер (одно- или многокамерные); типом топливного оборудования (горелки или форсунки); способом отвода дымовых газов и др.

При выборе типа печи следует учитывать вид топлива (газовое, жидкое или комбинированное) и требования технологического процесса к расположению труб печи, способу подвода тепла и т.д.

Несмотря на разнообразие конструкций, все печи имеют общие элементы: стальной сварной каркас, выложенный изнутри огнеупорным кирпичом (футеровка); трубный змеевик; топливное оборудование (горелки или форсунки); дымоход и дымовую трубу. Пространство печи чаще всего разделено на две камеры: радиации (радиантная камера) и конвекции (конвекционная камера). На установках небольшой производительности можно использовать более простые по конструкции однокамерные печи (без камеры конвекции).

В радиантной камере трубы воспринимают тепло, образующееся в процессе горения топлива. Наибольшее количество тепла передается в этой камере за счет радиации (до 90 %), остальное – путем конвекции. В конвекционной камере трубы получают тепло от дымовых газов, покидающих предыдущую камеру, в основном за счет естественной конвекции (до 70 %).

Топливное оборудование (горелки или форсунки) размещены вдоль стен радиантной камеры (боковое расположение) или снизу (подовое расположение). Тепло, выделяемое в процессе горения топлива, воспринимается трубами

камеры радиации. Дымовые газы, получаемые в процессе горения топлива, из камеры радиации попадают в камеру конвекции, затем в тракт дымовых газов и далее в дымовую трубу. Для лучшего использования тепла в тракте дымовых газов можно располагать вспомогательное теплообменное оборудование.

Сырье поступает в печь вначале в трубы камеры конвекции, где оно предварительно нагревается, а затем попадает в трубы радиантной камеры, где осуществляется окончательный нагрев или нужная реакция. При противоточном движении потоков сырья и продуктов сгорания топлива более полно используется выделяющееся при горении топлива тепло. Трубчатые печи имеют площадки для обслуживания и снабжены смотровыми окнами для визуального контроля над процессом горения и состоянием труб, а также взрывными окнами для предотвращения разрушения печи при возникновении аварийной ситуации.

Классификация трубчатых печей

Печи можно классифицировать по разным признакам:

- 1) по технологическому назначению;
- 2) по способу передачи тепла;
- 3) по конструктивному оформлению.

По технологическому назначению печи делят на нагревательные и реакционно - нагревательные. В первом случае осуществляется только нагрев сырья до заданной температуры (порядка 300 – 500 °С); в эту группу входят, например, печи установок АТ и АВТ. Во втором случае обеспечиваются условия для протекания химического процесса (деструкция и превращение углеводородного сырья). В эту группу входят печи установок углубленной переработки нефти (печи крекинга, пиролиза и др.) и нефтехимических производств. По способу передачи тепла различают печи: конвективные, радиационные и радиационно-конвективные. В первом случае камера сгорания отделена от камеры конвекции, в которой размещен змеевик труб; эта разновидность печей в настоящее время практически не используется. В радиационных печах трубы размещены вдоль стен и свода камеры сгорания. Конструкция печей не позволяет более полно использовать тепло продуктов

сгорания. Эта разновидность применяется для нагрева сырья до температур не более 300 °С. В нефтепереработке и нефтехимии наиболее распространены радиационно-конвективные печи, позволяющие более полно использовать тепло, полученное в процессе горения топлива. Большая часть тепла передается в радиантной камере (60 – 80 %), остальное – в камере конвекции. Величина конвективной секции выбирается так, чтобы температура уходящих из нее дымовых газов была примерно на 150 °С выше температуры сырья на входе в печь. Классификация печей по конструктивному оформлению предусматривает деление печей по форме, типу и расположению основных элементов (каркаса, камер, труб, топливного оборудования, дымовой трубы).

Для стандартизации и типизации печей приняты следующие условные обозначения:

1. По конструктивному исполнению (1-я буква в обозначении) приняты следующие буквенные обозначения:

Б – печи беспламенного горения;

З – с зональной регулировкой теплоотдачи;

В – с верхним отводом дымовых газов и вертикальными трубами в камере радиации;

Г – узкокамерные печи с верхним отводом дымовых газов и горизонтальными трубами;

Ц – цилиндрические с верхней камерой конвекции;

Р – многокамерные печи;

К – цилиндрические с кольцевой камерой конвекции;

С – секционные печи.

2. По способу сжигания топлива (2-я буква):

Р – беспламенные с резервным жидким топливом;

Д – настильный факел с дифференциальным подводом воздуха по высоте факела;

Н – настильный факел;

С – свободный факел.

Цифры после буквенного обозначения показывают число камер радиации или число секций. Выбор типа печи осуществляют с учетом свойств углеводородных сред, назначения процесса и параметров его проведения.

Разновидности трубчатых печей для вторичных процессов

Печи типа ГС – это коробчатые печи с верхним отводом дымовых газов, горизонтальным расположением труб и свободным факелом (рис. 3). Горелки расположены в поду печи и работают с использованием комбинированного газомазутного топлива. Печи обслуживаются с одной стороны, что позволяет устанавливать две камеры радиации (тип ГС2). При горении топлива образуется стена вертикальных факелов, излучающих тепло трубам радиантной камеры, расположенным вдоль стен печи; образующиеся дымовые газы поднимаются в камеру конвекции, расположенную над радиантной камерой. Печи данного типа рекомендуется применять для нагрева до 500 °С; они используются на установках атмосферной и вакуумной перегонки (АТ и АВТ) и вторичных процессах переработки нефти. Печи отличаются высокой эффективностью (КПД – более 90 %).

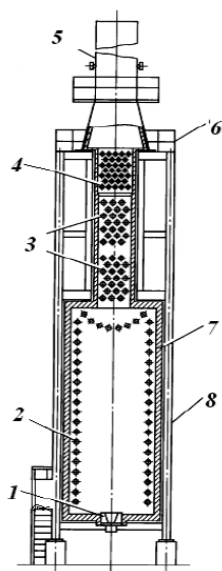


Рис. 3.

Схема печи типа ГС:

1 – горелка;

2,3 – змеевики радиантных и конвекционных труб;

4 – воздухоподогреватель;

5 – дымовая труба;

6 – площадка;

7 – футеровка;

8 – каркас

Печи типа ГН отличаются от предыдущей конструкции по способу сжигания топлива. В данной разновидности (рис. 4.) используется объемно-настильное сжигание комбинированного топлива или настильное сжигание

газообразного топлива. По оси печи расположена настильная стена из жароупорного материала, на которую направлены горящие факелы, расположенные с двух сторон под углом 45°; при этом пламя «стелется» по стене, что способствует более равномерному излучению. Печи данной разновидности используются, например, на установках каталитического риформинга, крекинга углеводородов и др.

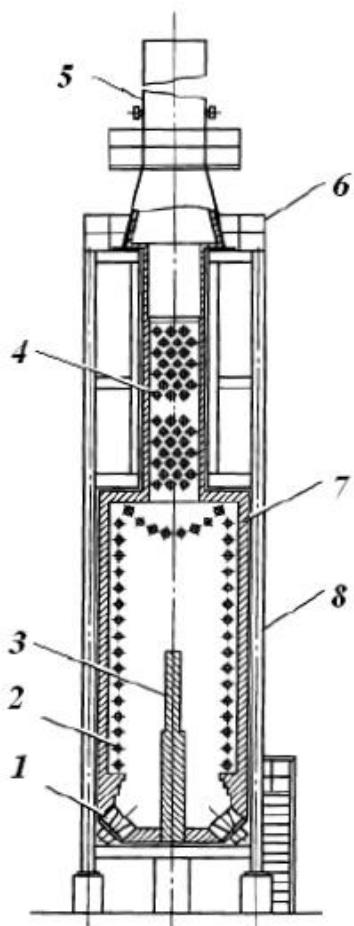


Рис. 4.

Схема трубчатой печи типа ГН:

- 1 – горелка;*
- 2,4 – змеевик радиантных и конвекционных труб;*
- 3 – настильная плита;*
- 5 – дымовая труба;*
- 6 – площадка;*
- 7 – футеровка;*
- 8 – каркас*

Печи типа ВС отличаются вертикальным расположением труб радиантной камеры, расположенных у всех четырех стен камеры (*рис.5*). Снизу (со стороны пода) установлены газомазутные горелки. Печи данного типа могут выполняться многосекционными. Данная разновидность используется на установках АТ, в процессах вторичной переработки и др.

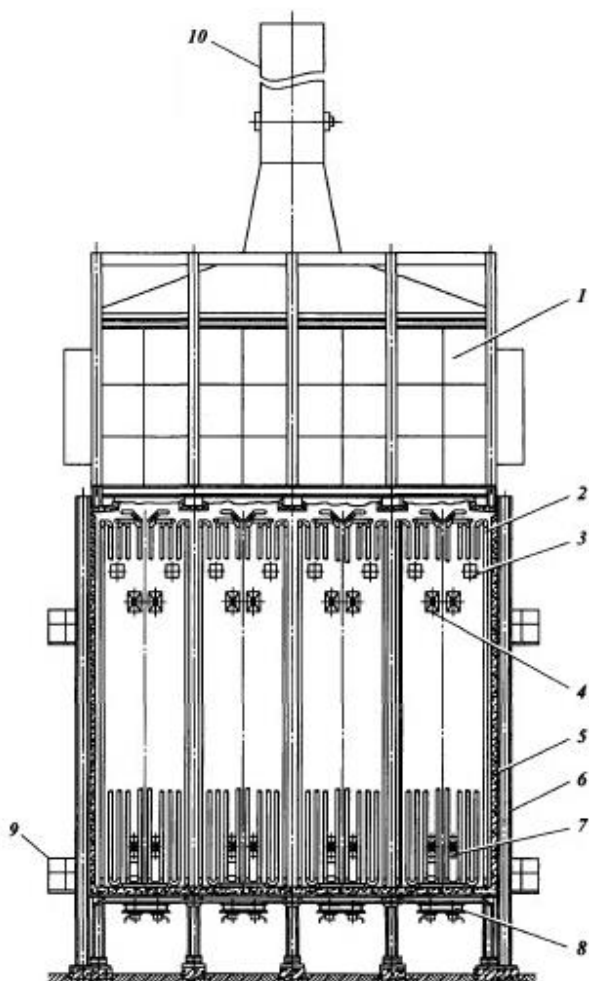


Рис. 5.

Эскиз печи типа ВС:

- 1 – камера конвекции;*
- 2 – змеевик радиантных труб;*
- 3, 7 – смотровые окна;*
- 4 – взрывные окна;*
- 5,6 – футеровка и каркас;*
- 8 – горелки;*
- 9 – площадка;*
- 10 – дымовая труба*

Цилиндрические печи

Печи типа ЦС (рис. 6.) имеют вертикальную цилиндрическую камеру радиации, заключенную в стальной кожух. Радиантный змеевик выполнен из вертикальных труб, соединенных при помощи приварных калачей; расположение труб – пристенное. Конвекционная камера находится над радиантной; расположение труб в ней горизонтальное. В печах предусмотрено свободное вертикально-факельное сжигание комбинированного топлива; горелки установлены в поду печи по центру. Высота факела составляет примерно $2/3$ высоты труб; расстояние от факела до труб радиантной камеры должно быть не менее 1 м во избежание перегрева труб. Печи данной разновидности находят применение на установках гидроочистки, риформинга, деасфальтизации и др.

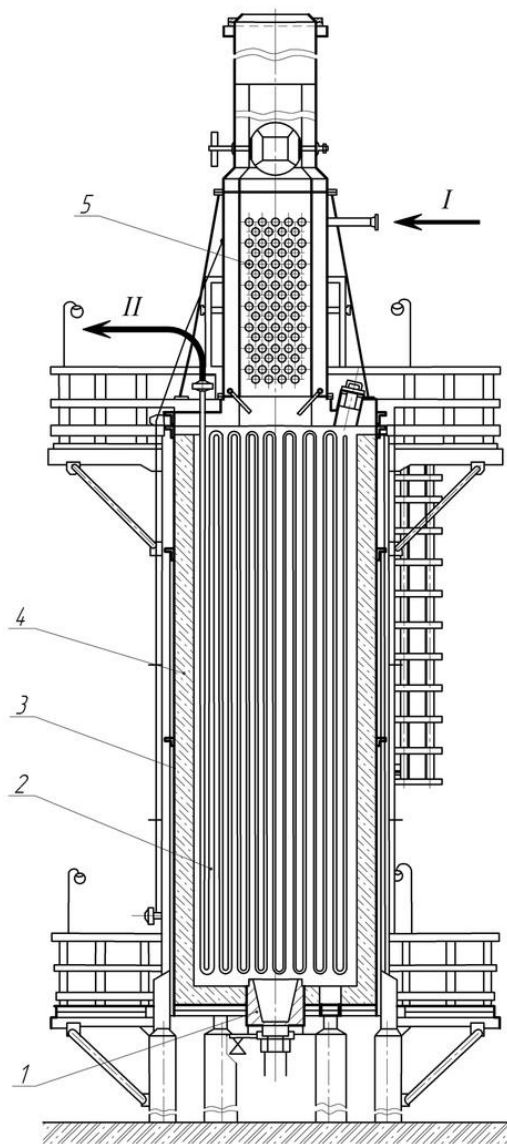


Рис. 6.

Эскиз печи типа ЦС:

1 – горелка;

2,5 – змеевик радиантных
и конвекционных труб;

3,4 – каркас и футеровка

Основные элементы трубчатых печей

К основным элементам любой трубчатой печи относятся: змеевик труб, футерованный каркас, дымовая труба, топливное оборудование, дымовые трубы.

Трубчатый змеевик – это наиболее ответственный элемент печи. Его собирают из горячекатаных бесшовных печных труб диаметром 57 – 219 мм (определяется по допустимой скорости сырья на входе в печь), длиной до 18 м, толщиной стенки – до 15 мм. Трубы выполняют из сталей различных марок; выбор стали осуществляют в зависимости от температуры труб и свойств сырья с учетом возможного коррозионного и эрозионного износа труб. При температурах до 450 °С и работе с неагрессивными средами можно использовать

углеродистые стали марок 10 и 20; при температурах до 550 °С – легированные стали 15X5М, 15X5ВФ (или 12X8ВФ); при более высоких температурах используют жаропрочные стали 12X18Н9Т, 12X18Н10Т или более дешевые безникелевые стали, например, 12X8ВФ, Х9М, 1X12В2МВ.

Каркас является основным несущим узлом печи, воспринимающим нагрузку от всех ее элементов. Каркас и футеровка представляют собой сборную металлоконструкцию из отдельных рам или ферм, выполненных из углеродистых сталей; конструкция каркаса соответствует форме печи. Каркас печей с боковым расположением горелок устанавливается непосредственно на фундамент; при этом стойки каждой фермы (рамы) крепятся к фундаменту анкерными болтами. Печи с подовым расположением горелок приподняты для удобства обслуживания горелок.

Футеровка – это один из основных конструктивных элементов печи, предохраняющая металлоконструкцию от воздействия высоких температур. Она выполняется из огнеупорных, теплоизоляционных и облицовочных материалов и изделий. В различных конструкциях печей используют облицовку из фасонных шамотных кирпичей, жаростойкого бетона и железобетона, применяют также облегченные жаропрочные и теплоизоляционные блоки.

Топливное оборудование. В зависимости от вида топлива в трубчатых печах применяют горелки или форсунки, работающие на жидком или газообразном топливе, а также комбинированные горелки. В качестве топлива используют жидкое нефтяное топливо (в основном, мазут) и нефтяной или природный газ. К комбинированным относятся газомазутные горелки парового или воздушного распыления, например, горелки типа ГП парового распыления или газомазутные факельные горелки типа ФГМ, в которых для распыления топлива можно использовать подогретый воздух невысокого давления (до 0,3 МПа). Принцип работы горелок на жидком топливе заключается в следующем. Мазут, смешиваясь с водяным паром, образует паромазутную эмульсию, которая распыляется в воздушные потоки, поступающие через воздушный узел. Воспламенение топливовоздушной смеси начинается в амбразуре камеры

сгорания. В качестве газовых горелок используются факельные или беспламенные. Для первого типа характерно наличие длинного факела, что может привести к местным перегревам труб змеевика. Во втором случае топливовоздушная смесь распределяется по панельным трубкам, свободные концы которых входят в керамические туннели конической формы. В туннелях происходит нагрев газовой смеси до температуры воспламенения и ее горение; сгорание топлива в основном завершается также в туннелях керамических элементов. Конструкция панельных горелок позволяет обеспечить равномерный нагрев и лучеиспускание на большой площади, что приводит к уменьшению размеров печи и повышению ее эффективности.

Дымовые трубы предназначены для создания необходимого разрежения в топке печи (порядка 15 – 20 мм рт.ст.) и отвода образующихся дымовых газов в атмосферу; они обеспечивают необходимую для работы печи тягу, которая обусловлена разностью плотностей атмосферного воздуха и дымовых газов. Тяга, создаваемая дымовой трубой, зависит от ее высоты и температур газов и воздуха. Скорость движения газов в трубе не должна превышать допустимых значений (4 – 6 м/с); с учетом этого выбирают ее диаметр. Трубы изготавливают из различных материалов:

- кирпич – с максимальной высотой до 150 м и допустимой температурой до 800 °С ;
- железобетон – высотой до 200 м и допустимой температурой газов до 200 °С;
- металл – высотой до 60 м и температурой до 800 °С; металлические трубы должны быть футерованы.

Наиболее распространены металлические трубы конической формы, выполненные из углеродистой стали обыкновенного качества; нижняя часть труб при этом футерована изнутри огнеупорным кирпичом.

Б. Реакционная камера

На *рис. 7* приведен чертеж выносной *реакционной камеры*. Нагретое сырье поступает снизу камеры через патрубок входа. С верха отбирают продукты

висбрекинга. В камере происходит основной термический процесс.

Конверсия сырья в процессе невысокая (14 – 30 % на исходное сырье), отбор светлых нефтепродуктов из крекируемого гудрона не превышает 5 – 20 %.

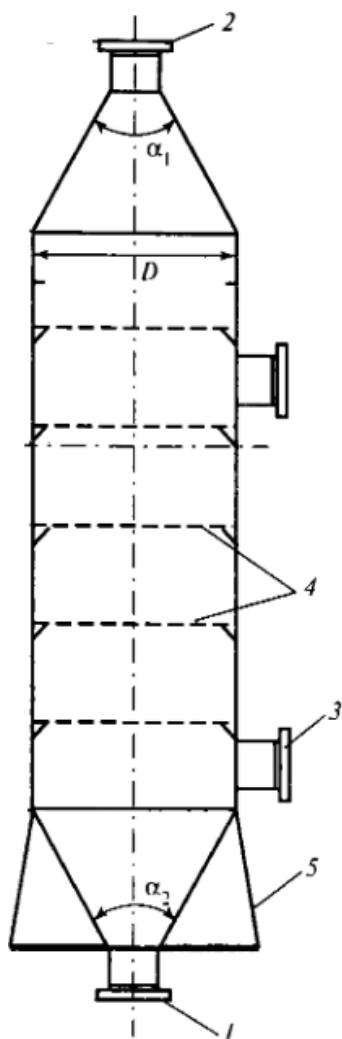


Рис. 7.

*Выносная реакционная камера
(реактор):*

*1 – патрубок для входа нагретого
сырья;*

*2 – патрубок для выхода
продуктов висбрекинга;*

3 – люк для монтажа и очистки;

4 – секционирующие решетки;

5 – мантия

К преимуществам висбрекинга перед другими процессами относятся: гибкость процесса, что позволяет непосредственно перерабатывать тяжелые нефтяные остатки, относительная простота технологии, низкие капитальные и эксплуатационные затраты. Висбрекинг характеризуется невысокой конверсией нефтяных остатков, но позволяет в 10 и более раз снизить вязкость исходного сырья с целью получения стандартного котельного топлива, что дает возможность высвободить большую часть прямогонного вакуумного газойля для продажи.

Процесс висбрекинга гудрона в технологической схеме НПЗ играет важную роль, поскольку оказывает очень сильное влияние на глубину переработки нефти и на общие экономические показатели производства нефтепродуктов.

2.1.3. Пиролиз

Пиролиз – это термический крекинг, проводимый при температуре 750 - 900 °С и выше с целью получения сырья для нефтехимической промышленности. Сырьем для пиролиза являются легкие углеводороды, содержащиеся в газах, бензины первичной перегонки, керосины термического крекинга, керосино-газойлевая фракция. Выбор сырья определяется целью пиролиза, а также доступностью сырья, его количеством, стоимостью, а также экономическими показателями процесса. От качества сырья и технологического режима установки зависят выходы продуктов пиролиза. Процесс пиролиза может быть направлен на максимальный выпуск этилена (этиленовые установки), пропилена или бутиленов и бутадиена. Кроме перечисленных газообразных целевых продуктов могут образоваться в небольших количествах жидкие углеводороды (бензол, толуол, ксилол и др.).

Другим направлением пиролиза является получение сажи (так называемого углерода технического) при температурах 1200 – 2000 °С.

Условия проведения процесса

1. Для каждого вида сырья существует оптимальное сочетание температуры и продолжительности процесса. Так, при 900 °С максимальный выход этилена соответствует времени контакта 0,08 сек., а при 1000 С составляет 0,01 сек.

2. При одном и том же значении времени контакта для получения максимального выхода этилена необходима более высокая температура, чем для пропилена. В свою очередь, изменяя время контакта при одной и той же

температуре пиролиза, можно добиться требуемого соотношения между продуктами.

3. Для того чтобы уменьшить роль реакций уплотнения и полимеризации, пиролиз следует вести при максимально низком давлении. В реальных условиях на установках пиролиза давление на выходе из трубчатой печи составляет 0,2 – 0,25 МПа. Для сжижения отрицательного действия повышенного давления пиролиз ведут в присутствии перегретого водяного пара, подачей которого регулируют парциальное давление углеводородного сырья. Разбавление сырья водяным паром уменьшает вероятность столкновения между собой молекул алкенов, и в результате снижается роль реакций полимеризации и уплотнения. При пиролизе газообразного сырья и сжиженных газов к сырью добавляют 10 – 20 % водяного пара, при пиролизе бензинов – от 25 до 60 %, считая на сырье.

4. Снижению коксообразования способствует применение ингибиторов коксоотложения. Добавка ингибиторов позволяет увеличить длительность безостановочного пробега печей пиролиза до 3000 ч и более, повысить температуру пиролиза до 920 – 950 °С, снизить степень разбавления водяным паром. В качестве ингибитора коксоотложения применяется карбонат калия.

Технологическое оформление

Известны различные варианты пиролиза: с твердым теплоносителем, в перегретом водяном паре, в электроразрядных трубках, в вольтовой дуге, в системе с катализатором. Наибольшее распространение в промышленности получил пиролиз в трубчатых печах. На *рис. 8* бензин II подают под давлением 1,0 – 1,2 МПа в паровой подогреватель 1, затем он подогревается дымовыми газами в трубах конвекционной секции печи 2 и смешивается с водяным паром I. Эта смесь поступает в трубы радиантной части змеевика печи 2. Подвергаемый пиролизу углеводородный газ III поступает в печь пиролиза без подогрева.

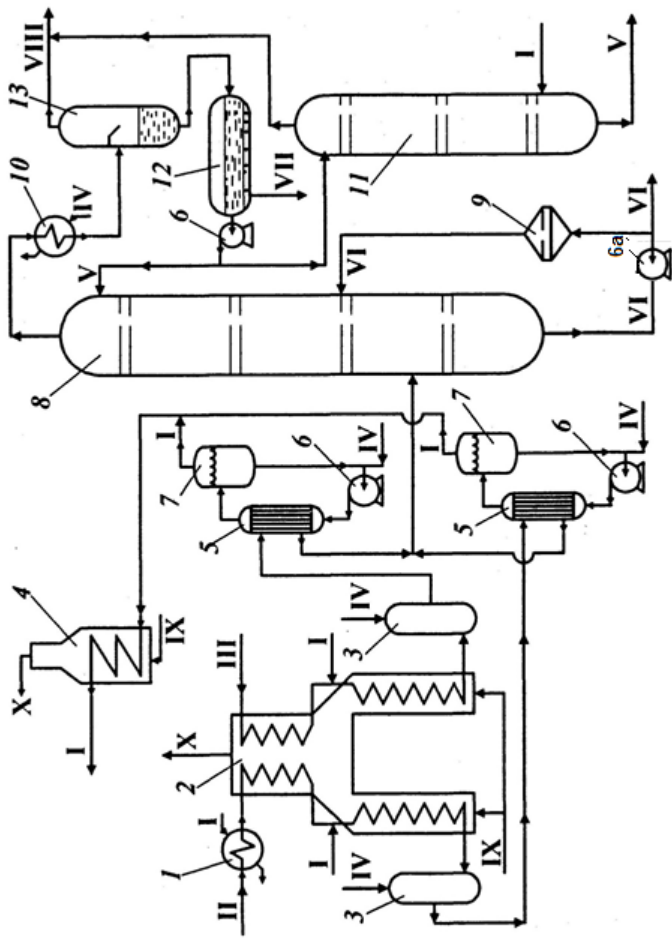


Рис. 8. Схема установки пиролиза бензина: 1 - паровой подогреватель; 2- печь; 3 - закалочный аппарат; 4 - пароперегреватель; 5 - котел-утилизатор; 6, ба - насосы; 7 - паросборник; 8 - колонна первичной ректификации; 9 - фильтр; 10 - холодильник-конденсатор; 11 - отпарная колонна; 12 - отстойник; 13 -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

Реакционную смесь выводят из печи при температуре 840 – 850 °С и во избежание полимеризации непредельных углеводородов подвергают быстрому охлаждению в аппарате 3, который представляет собой конденсатор смешения, куда распыляют водный конденсат IV. За счет теплоты испарения конденсата температура реакционной смеси снижается примерно до 700 °С.

Охлаждения до этой температуры достаточно, чтобы за несколько секунд пребывания реакционной смеси на участке от «закалочного» аппарата до котла-утилизатора 5 не допустить развития в них побочных реакций. Последующее снижение температуры до 400 °С происходит в котле-утилизаторе 5, где тепло газов пиролиза используется для производства водяного пара высокого давления.

Парогазовую смесь из аппаратов 5 смешивают и направляют в колонну 8. В нижней части колонны поток отмывают от сажи и кокса тяжелым поглотительным маслом VI. Верх колонн орошается легким поглотительным маслом V, также получаемым на самой установке. В нижней части колонны конденсируется наиболее тяжелая часть смолы. Часть смолы откачивают насосом ба и через фильтр 9 возвращают в нижнюю часть колонны 8 в качестве тяжелого поглотительного масла VI, а оставшуюся часть выводят.

Облегченная парогазовая смесь из верхней части колонны 8 проходит холодильник-конденсатор 10, охладившись до температуры 30 – 35 °С, разделяется в сепараторе 13 на газ пиролиза VIII, направляемый на компрессию и далее на газоразделение, и обводненный конденсат легкого масла V, которое отделяют от воды VII в отстойнике 12. Легкое масло V частично подают в верхнюю часть колонны 8, а другую его часть после отпаривания в колонне 11 откачивают с установки.

Основное оборудование

А. Печи пиролиза

Технологическая схема этиленовых установок (ЭП-300, ЭП-450) мощностью 300 тыс. и 450 тыс. тонн этилена в год включает мощные пиролизные печи (рис. 9), обеспечивающие интенсивный высокотемпературный нагрев

продуктов до 870 – 920 °С, за очень короткое время пребывания в змеевиках в пределах 0,01...0,1 с. Мощность данной печи пиролиза – 50 тыс. этилена в год.

Печи пиролиза характеризуются вертикальным расположением труб радиантных змеевиков 4 в виде однорядного экрана с двухсторонним облучением панельными горелками беспламенного горения 2 (или факельными горелками с настильным горением). Продукты нагрева двигаются по радиантным трубам из жаропрочного чугуна (диаметром 75 - 50 мм и длиной от 6 до 16 м) несколькими параллельными потоками (секциями). Перед подачей в радиантную камеру исходное сырье предварительно нагревается в горизонтальных трубах 5 конвективной камеры.

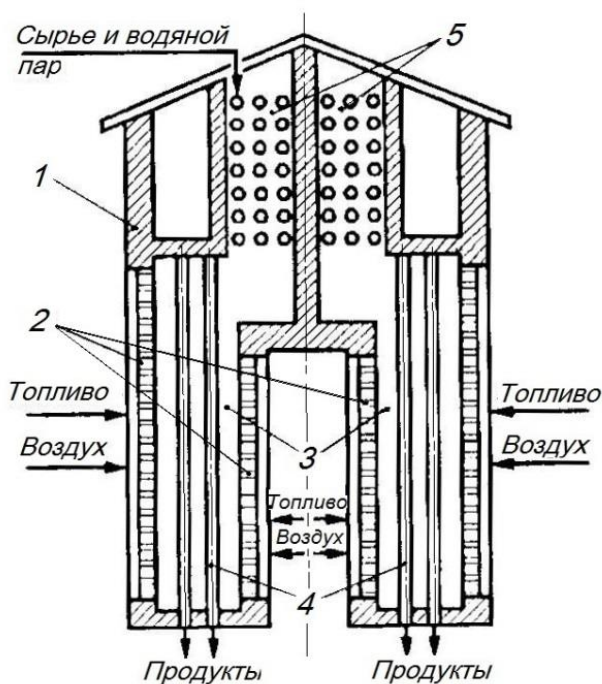


Рис.9.

Схема печи пиролиза:

- 1 – корпус печи;
- 2 – панельные беспламенные горелки;
- 3 – радиантная камера;
- 4 – трубы радиантной камеры;
- 5 – трубы конвективной камеры

Б. Закалочный аппарат (ЗА)

ЗА предназначен для быстрого охлаждения продукта разложения. Ранее для этих целей использовали впрыскивание парового конденсата непосредственно в объем газообразных пиропродуктов. На современных пиролизных установках применяют закалочно-испарительные аппараты (ЗИА), представляющие собой кожухотрубчатые газотрубные котлы-утилизаторы.

За счет большой скорости движения продуктов в трубах печи достигаются высокие коэффициенты теплопередачи, исключается оседание твердых частиц на стенках труб и обеспечивается быстрое охлаждение (за 0,015...0,03 с) продуктов до 350 – 400 °С. За счет этого тепла из парового конденсата в межтрубном пространстве генерируется пар высокого давления (11 – 13 МПа), который перегревается в одной из секций пиролизной печи и используется для привода турбокомпрессоров.

2.1.4. Коксование

Среди термических процессов наиболее широкое распространение в нашей стране и за рубежом получили процессы коксования, которые позволяют перерабатывать самые различные виды тяжелых нефтяных остатков с выработкой продуктов, находящих достаточно широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

Коксование – это форма термического крекинга, осуществляемого при температуре 450 – 550 °С и давлении 0,1 – 0,6 МПа. В настоящее время процессы коксования используют для решения двух проблем:

- 1) получение нефтяного кокса;
- 2) углубление переработки нефти.

При этом получают газ, бензин, керосино-газойлевые фракции, кокс.

Условия проведения процесса

1. В качестве сырья применяются: гудроны и полугудроны с установок АВТ; асфальты с установок деасфальтизации гудронов; другие остаточные нефтяные фракции. Основными показателями качества сырья являются: коксуемость, зольность, плотность сырья. Когда целевым назначением процесса является получение нефтяного кокса, желательно чтобы в сырье было максимальное содержание полициклических ароматических соединений (ПЦА), при этом образуется кокс хорошего качества. Если в сырье много иных смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), то выход кокса больше, но по

структуре такой кокс не удовлетворяет требованиям нормативной документации. Когда целевым назначением процесса является углубление переработки нефти, то в сырье желательными компонентами являются парафины, циклоалканы, некоторые наиболее склонны к реакциям распада. В сырье ограничивают содержание серы, т.к. она в процессе коксования переходит в основном в кокс, повышая его реакционную активность.

2. Температура в зависимости от разновидности коксования составляет 450 – 550 °С. На установке замедленного коксования (УЗК) температура ограничивается возможностью закоксовывания змеевиков печей. На установках термоконтактного коксования температура ограничивается протеканием вторичных реакций разложения бензина и легких дистиллятов. Нижний предел температуры ограничивается малой скоростью основных реакций.

3. Оптимальное давление на УЗК 0,35 – 0,4 МПа. Верхний предел давления на УЗК ограничивается сложностями аппаратного оформления. Реакторы на этих установках – пустотелые цилиндрические аппараты с диаметром 6 – 12 м и высотой 25 – 30 м.

4. Кратность рециркуляции непревращенного сырья составляет 0,2 - 0,6.

5. Время пребывания сырья в реакционной зоне составляет около 12 часов.

Технологическое оформление

В России самыми распространенными установками коксования являются УЗК. Основное назначение процесса – производство кокса и дистиллятных продуктов (бензина и газойлей) из тяжелых углеводородных остатков. Название «замедленное» в рассматриваемом процессе коксования связано с особыми условиями работы реакционных змеевиков трубчатых печей и реакторов (камер) коксования. Сырье необходимо предварительно нагреть в печи до высокой температуры (470 – 510 °С), а затем подать в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счет тепла, приходящего с сырьем. Процесс замедленного коксования (*рис. 10*) является

непрерывным по подаче сырья на коксование и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим по выгрузке кокса из камер.

Исходное сырье I насосами 5 подают двумя параллельными потоками в трубы подовых и потолочных экранов печей 3 и 4, нагревают там до температуры 350 – 380 °С и направляют в нижнюю часть ректификационной колонны 6. В колонне сырье встречается с потоком парообразных продуктов коксования из параллельно работающих камер 1. В результате этого контакта наиболее тяжелая часть паров конденсируется и смешивается с сырьем. В нижней части колонны 6 образуется смесь сырья с рециркулятом, обычно называемая вторичным сырьем. Вторичное сырье из нижней части ректификационной колонны 6 горячими насосами 7 возвращают в печи 3 и 4 – в верхнюю часть конвекционных труб и правые, подовые и потолочные экраны. Эта часть труб относится к «реакционному» змеевику. Сырье нагревается там до температуры 490 – 510 °С, во избежание закоксовывания труб этой секции в них подают перегретый водяной пар – турбулизатор (примерно 3 мас. % на сырье), который увеличивает скорость прохождения потока через реакционный змеевик. Парожидкостная смесь вводится параллельными потоками через четырехходовые краны 2 в две работающие камеры 1 (остальные две камеры в этот период подготавливают к рабочей части цикла). Входя в нижнюю часть камер, горячее сырье постепенно заполняет их. Объем камер большой, время пребывания сырья в них также значительно, здесь и происходит крекинг сырья. Пары продуктов крекинга непрерывно уходят из камер 1 в колонну 6, а тяжелый остаток задерживается в камере. В колонне 6 предусмотрен отбор трех дистиллятных фракций. В результате ректификации с верха колонны уходят пары бензина, воды и газ коксования, которые после аппарата воздушного охлаждения 8 и конденсатора-холодильника 11 разделяются в сепараторе на водный конденсат II, нестабильный бензин и жирный газ. Нестабильный бензин частично подается насосом 9 на орошение колонны 6, а другая его часть поступает во фракционирующий абсорбер 13, здесь происходит стабилизация бензина. Бензин из куба абсорбера 13 направляют на стабилизацию в колонну 15, из верхней

части которой выводится отгон стабилизации (бутан-бутиленовая и частично пропан-пропиленовая фракции) X, а из нижней части – стабильный бензин коксования VIII. Дистиллятные фракции выводят из колонны 6 через отпарные секции. Из нижней части этих секций откачивают соответственно фракции дистиллята коксования – керосин VII, легкий VI и тяжелый V газойли. Коксовые камеры работают по циклическому графику. В них последовательно чередуются циклы: коксование, охлаждение кокса, выгрузка его и разогрев камер.

После заполнения двух работающих камер примерно на 70 – 80 % по высоте их отключают от системы четырехходовыми кранами, позволяющими переключать поток сырья из печей без нарушения его непрерывности. Продолжительность заполнения зависит от коксуемости исходного сырья и составляет от 24 до 36 ч. Заполненную коксом камеру продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты поступают вначале в колонну 6. После того, как температура кокса понизится до 400 – 405 °С, поток паров IV отключают от колонны и направляют в абсорбер (на рисунке не показан). Водяным паром кокс охлаждают до температуры 200 °С, после чего в камеру подают воду.

После охлаждения кокс из камер выгружают. Для этой операции применяют гидравлические резаки. Пласты кокса разрушаются струей воды под давлением 10 – 15 МПа. Над каждой камерой установлены буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборудования. На вышке закрепляется гидродолото, с помощью которого в слое кокса пробурируется центральное отверстие. Затем гидродолото заменяют гидрорезаком. Гидрорезак снабжён соплами, из которых подаются сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры.

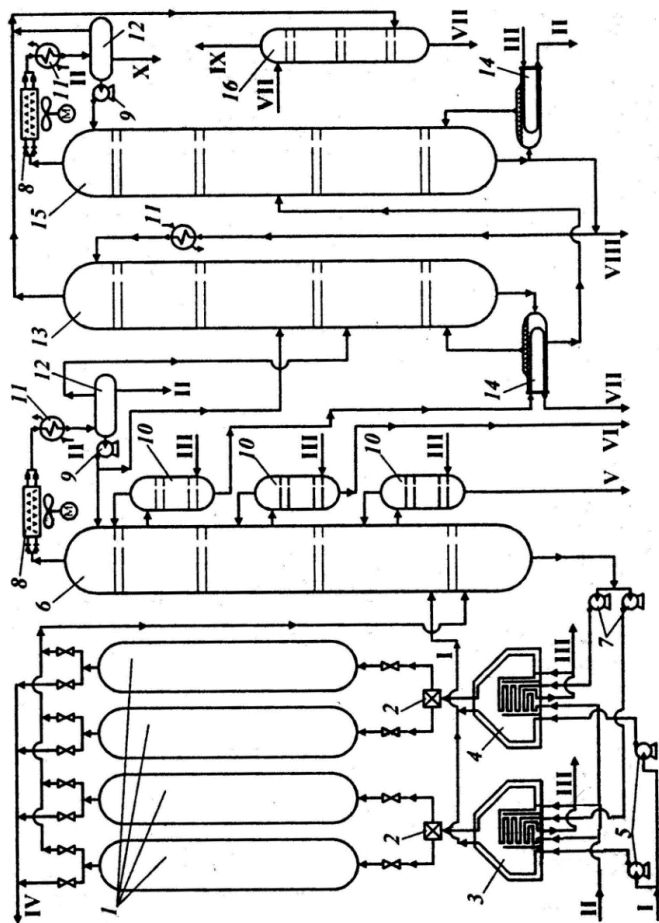


Рис. 10. Схема установки замедленного коксования: 1 - камера замедленного коксования;

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

Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс. Далее кокс поступает в отделение коксортировки, где осуществляется дробление, сортировка на три фракции и транспортировка на склад. В модернизированных крупнотоннажных УЗК для создания условий, гарантирующих получение электродного кокса, стабильного по качеству, предусмотрен подвод дополнительного тепла в коксовые камеры в виде паров тяжелого газойля коксования. Для этой цели часть тяжелого газойля, отбираемого из колонны 6, после нагрева в специальных змеевиках печи до температуры 520 °С подают в камеры вместе со вторичным сырьём. Подача перегретого тяжелого газойля в камеры продолжается и после прекращения подачи сырья в течение 6 ч. На российских УЗК пока не удалось наладить производство так называемого игольчатого кокса – важнейшего продукта для получения высококачественных графитированных электродов. Это объясняется как трудностями с получением специального сырья (малосернистого газойля каталитического крекинга), так и невысоким качеством оборудования установок, не позволяющим получать крекинг-остатки после термокрекинга с низким содержанием легких фракций. Развитие этого процесса также сдерживается отсутствием технологий переработки бензинов и газойлей коксования в высококачественные продукты (бензин и дизельное топливо).

Основное оборудование

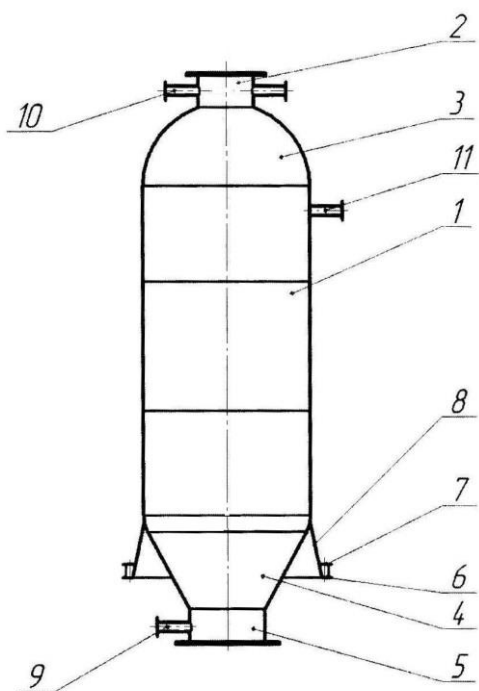
Принципиальная схема реактора УЗК представлена на *рис. 11*.

Конструктивно реактор (коксовая камера) представляет собой сварной цилиндрический вертикальный сосуд 1 с верхним полушаровым 3 и нижним коническим днищами 4 с увеличенными горловинами 2 и 5 для ввода гидроинструмента сверху и полной выгрузки кокса из камеры снизу, которые в процессе коксования закрыты плоскими крышками. Реактор имеет опору 8 в виде конической обечайки высотой до 2 м с приваренным опорным 7 и фундаментным кольцом 6. Снаружи реактор имеет теплоизоляцию толщиной до 250 мм. Нижняя горловина снабжена штуцером ввода сырья 9, верхняя –

штуцером 10 вывода паров углеводородов, а в средней части корпуса размещаются штуцер 11 для ввода антипенной присадки, а также устройства для контроля и регулирования параметров процесса коксования.

Рис. 11.

Схема реактора УЗК:



- 1 – корпус;
- 2 – верхняя горловина для гидроинструмента;
- 3 – полушаровая крышка;
- 4 – коническое днище;
- 5 – нижняя горловина для выгрузки кокса;
- 6 – фундаментное кольцо;
- 7 – опорное кольцо фундамента;
- 8 – коническая опора;
- 9 – штуцер ввода сырья;
- 10 – штуцер выхода паров;
- 11 – штуцер ввода антипенной присадки

Реактор работает следующим образом. После проведения опрессовки производят прогрев камеры водяным паром. При достижении стабильной температуры начинается заполнение реактора сырьем, нагретым в трубчатой печи до температуры 465 – 510 °С через штуцер 9, расположенный в нижней горловине.

По мере заполнения реактора через определенное время на нижних слоях массы сырья начинается образование кокса. Этот процесс самый длительный, на его долю приходится до 50 % времени цикла, пока высота слоя сырья не достигнет 14 – 17 м, что составляет 75 – 85 % от объема реактора.

После охлаждения кокс из камер выгружают. Для этой операции применяют гидравлический метод, заключающийся в разрушении пластов кокса струями воды. Схема установки для гидравлической выгрузки кокса из реакционных камер представлена на *рис. 12*.

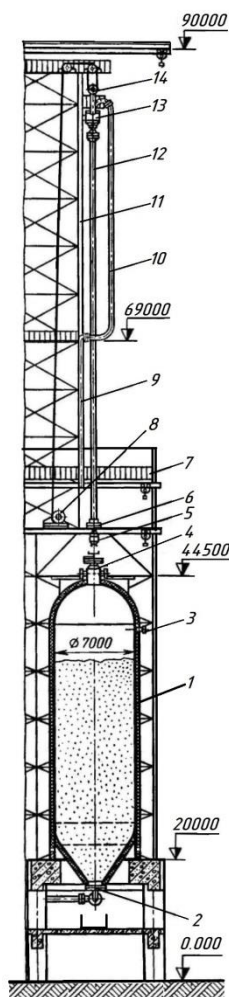


Рис. 12.

Схема гидравлической выгрузки кокса из реакторов УЗК:

- 1 – реакционная камера;*
- 2 – нижняя горловина для выгрузки кокса;*
- 3 – штуцер для подачи антипенной присадки;*
- 4 – верхняя горловина для ввода гидродолота 5;*
- 6 – ротор;*
- 7 – металлоконструкция;*
- 8 – талевая лебедка;*
- 9 – стояк подачи воды;*
- 10 – гибкий шланг подачи воды;*
- 11 – направляющие для штанги 12;*
- 13 – вертлюг;*
- 14 – блок талевой системы*

С этой целью над каждой реакционной камерой устанавливают бетонно-металлическую конструкцию 7 высотой не менее 60 – 90 м, предназначенную для подвешивания и вертикального перемещения специального бурильного оборудования.

На подвижной крюковой подвеске 14 талевой системы металлоконструкции 7 с помощью вертлюга 13 закрепляют полуу штангу 12 квадратного сечения с гибким трубопроводом 10 и стояком 9 для подвода воды

под давлением 16 – 25 МПа, создаваемым высоконапорными центробежными насосами. На нижний конец штанги устанавливают сменный рабочий инструмент – гидродолото 5, создающее вертикальные расходящиеся струи воды, направленные вниз в слой кокса для образования центрального отверстия на первом этапе гидроудаления кокса. Одновременно с поступательным движением штанги с гидродолотом совершают вращательное движение, для чего предусмотрен ротор 6 с регулируемой частотой вращения. Для обеспечения плавных изменений скоростей вращательного и поступательного движения рабочих инструментов на установке используется гидропривод вместо традиционного механического.

Схема стадий гидроудаления слоя кокса из реактора представлена на *рис. 13*. Сначала с помощью гидродолота (*рис. 13, а*) через всю высоту слоя кокса пробуривают центральное отверстие с диаметром около 1 м. Затем гидродолото заменяют гидрорезаком, снабженным горизонтальными соплами, из которых образуются сильные струи воды, направленные к стенкам камер (*рис. 13, б*). На этом этапе гидрорезак с помощью штанги и крюковой подвески лебедки одновременно с вращательным движением перемещается по всей высоте камеры, полностью удаляя со стенок кокс.

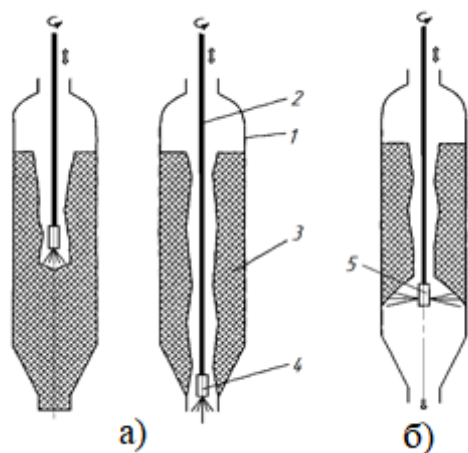


Рис. 13.

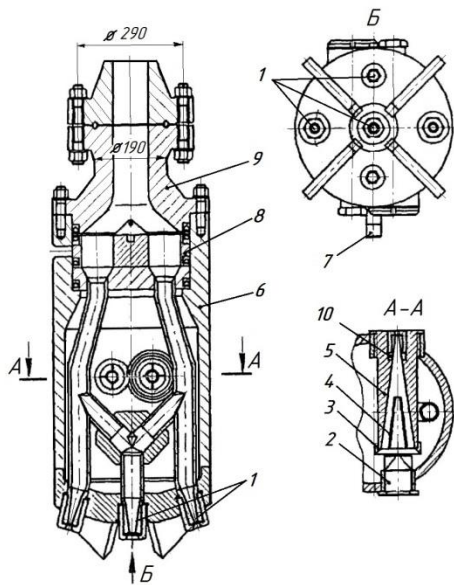
Стадии гидроудаления кокса 3 из реактора 1:

а) предварительное образование центрального отверстия с помощью гидробура (гидродолота) 4 с буровой штангой 2;

б) окончательное удаление кокса с помощью гидрорезака 5

Рис. 14.

Гидрорезак универсальный ГРУ-ЗР-250 для резки и выгрузки кокса:



- 1 – сопло бурильное;
- 2 – пробка;
- 3 – фиксатор;
- 4 – направляющая потока;
- 5 – ствол сужающийся;
- 6 – корпус;
- 7 – рукоятка;
- 8 – золотник;
- 9 – переходной фланец;
- 10 – сопло режущее

С целью сокращения продолжительности цикла резки и выгрузки кокса вместо гидродолота разработан и используется универсальный гидрорезак модели ГРУ-ЗР-250 (рис. 14), который позволяет перевести данный инструмент с режима работы гидробура (гидродолота) на режим работы гидрорезака посредством переключения с помощью специального рычага 7, встроенного в корпус 6 поворотного золотника 8, без снятия гидрорезака со штанги.

Выгруженный из камер и промытый кокс далее поступает в отделение внутриустановочной обработки и транспортировки, где обеспечивается дробление, сортировка на три фракции и транспортировка на склад.

2.1.5. Производство нефтяных битумов

Битумы применяются в самых различных отраслях народного хозяйства нашей страны. Из общей выработки битумов около 75 % используется в строительстве различных сооружений (дорог, мостов, зданий, трубопроводов, кабельных линий и т.д.), а также для выполнения кровельных работ. Битум применяется также для покрытий полов и других поверхностей, пропитки

бумаги, изоляции, заливки аккумуляторов и др.

Битумы представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, серу, азот и металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.). Элементный состав битумов примерно следующий: углерода 80 – 85 мас. %, водорода 8,0 - 11,5 мас. %, кислорода 0,2 – 4,0 мас. %, серы 0,5 – 7,0 мас. %, азота 0,2 - 0,5 мас. %.

Состав битума зависит от природы нефти, состава исходного сырья и от технологии производства. Он различен для битумов одинаковой температуры размягчения, полученных из разных нефтей.

Условия проведения процесса

1. В зависимости от природы и состава сырья, режима и способа окисления могут быть получены битумы, которые при одинаковом показателе обладают резко отличающимися другими свойствами и составом.

Соответствующим подбором сырья можно получить окисленные битумы различных свойств:

- с понижением содержания масел в исходном гудроне повышаются растяжимость, температура хрупкости и температура вспышки битумов, снижаются их теплостойкость и интервал пластичности, а также расход воздуха и продолжительность окисления;

- действие парафиновых соединений зависит от дисперсной структуры битума, и их содержание в сырье до 3 мас. %, допустимо. Повышение содержания парафиновых соединений в сырье понижает растяжимость битумов, повышает расход воздуха и продолжительность окисления;

- парафино-нафтеновые соединения являются разжижителями и пластификаторами в сырье, улучшают свойства битума, их присутствие до 10 - 12 мас. %. желательно.

2. Температура неодинаково ускоряет разные процессы, поэтому получают различные по составу и свойствам товарные битумы. С повышением температуры окисления выше 250 °С температура размягчения и температура

хрупкости битума повышаются, а пенетрация (от лат. penetratio — проникать), растяжимость, теплостойкость и интервал пластичности окисленных битумов понижаются.

3. С повышением давления в зоне реакции улучшается диффузия кислорода в жидкую фазу, сокращается продолжительность окисления. Соответствующим подбором давления в системе можно регулировать состав и свойства получаемых битумов.

Дорожные битумы в реакторе колонного типа нецелесообразно получать при давлении выше 0,4 МПа, вследствие резкого понижения растяжимости битумов.

4) При небольшой скорости подачи сжатого воздуха и при более продолжительном времени окисления окисленный битум обладает низкой пенетрацией. С повышением расхода воздуха до определенного значения эффективность процесса повышается, затем, при дальнейшем увеличении, ухудшается степень использования кислорода воздуха и снижается эффективность.

Технологическое оформление

Различают три основных способа производства нефтяных битумов:

- 1) прямое окисление тяжелых нефтяных остатков (окисленные битумы);
- 2) глубоковакуумная перегонка высокосернистых высокосмолистых нефтей (остаточные битумы);
- 3) компаундирование асфальтов пропан-бутановой деасфальтизации с нефтяными остатками или переокисленных битумов с исходным сырьём и другими нефтяными остатками (компаундированные битумы).

Компаундирование производят при механическом перемешивании, при температуре отгрузки готового битума 170 ± 10 °С. Битум характеризуется хорошей адгезией к минеральным наполнителям, высокой растяжимостью и устойчивостью к процессам старения.

Если исходное сырье поступает из резервуаров (рис. 15), то для его нагрева

на установке имеются теплообменники 1 и трубчатая печь 6. Если же оно поступает в горячем виде непосредственно с АВТ, тогда сырье вводят в реакторы, минуя теплообменники и печи. В реактор колонного типа 2 вводят непрерывно сырье I (с температурой 140 – 200 °С), сжатый компрессором 3 воздух II и битум-рециркулят.

Наверх колонны для регулирования температурного режима и для понижения концентрации кислорода подают водяной пар VII и воду VIII.

Окисление сырья в колонне осуществляется в барботажном режиме при температуре 240 – 270 °С.

Поток сырья I, направляемый в реакторы змеевикового типа 8, сначала поступает с температурой 260 – 270 °С в смеситель 7, где смешивается со сжатым воздухом II и битумом – рециркулятом, затем в змеевиковый реактор 8. Процесс окисления сырья кислородом воздуха начинается в смесителе 7 в пенном режиме и продолжается в змеевике реактора 8. Для съема тепла экзотермической реакции окисления в межтрубное пространство реактора вентилятором 10 подается воздух III. Смесь продуктов окисления из реактора 8 поступает в испаритель 11, в котором газы отделяются от жидкости. Отработанный воздух, газообразные продукты окисления, пары нефтепродуктов и воды направляются из испарителя 11 через конденсатор - холодильник 1 в сепаратор 9. С верха сепаратора 9 несконденсировавшиеся газы VI и пары направляются в печи дожигания. Конденсат, так называемый «черный соляр» V, используется как компонент котельного топлива. Целевой продукт установки (битум IV) – после охлаждения направляется в приемники – битумораздаточники. Выход дорожных окисленных битумов на сырье составляет около 98 мас. %, а строительных – 94 – 96 мас. %.

Комбинированное применение на одной битумной установке реакторов 2-х типов позволяет одновременно получить разные марки битумов, более полно использовать тепло реакции и отходящих потоков.

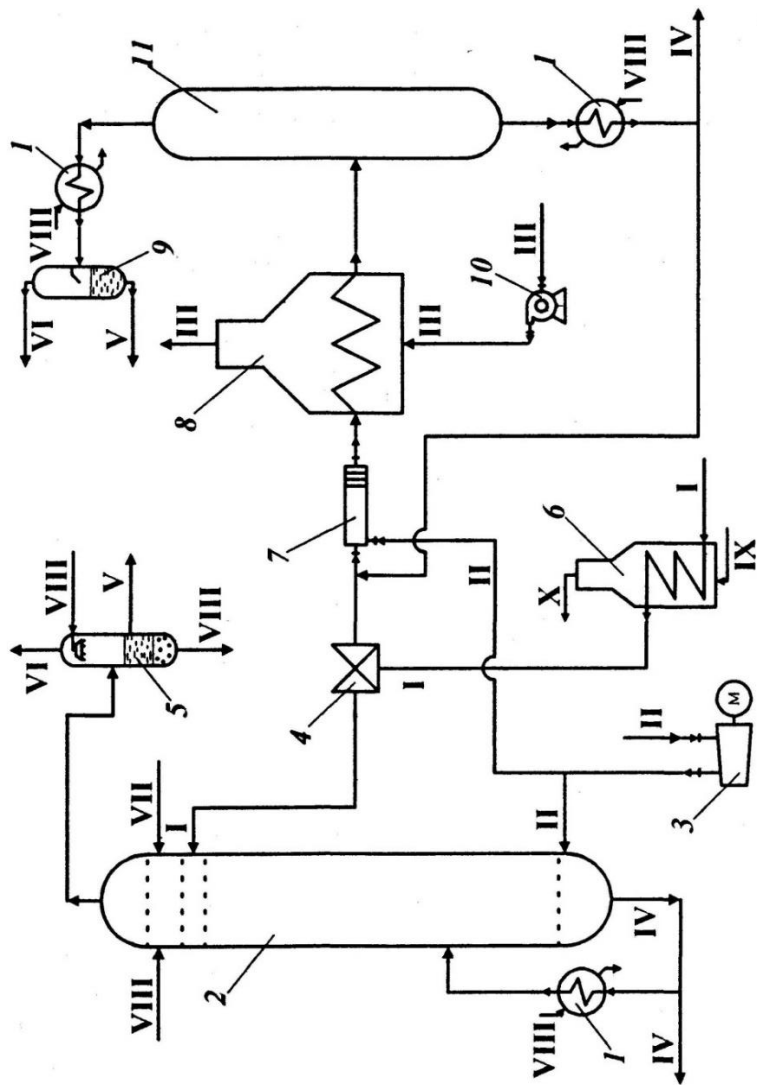


Рис. 15. Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа: 1 - теплообменник; 2 - окислительная колонна; 3 - компрессор; 4 - кран; 5 - сепаратор смешения; 6 - печь; 7 - смеситель; 8 - змеевиковый реактор; 9 - сепаратор; 10 - вентилятор; 11 - испаритель; I - сырье; II - сжатый воздух; III - воздушное змеевиковое реактора; IV - битум; V - черный соляр; VI - газы в печь; VII - водяной пар; VIII - вода; IX - топливный газ; X - дымовые газы

Основное оборудование

Основным аппаратом установок непрерывного действия для производства битума является либо трубчатый реактор, либо окислительная колонна. Окислительная колонна предпочтительна для производства дорожных битумов, а трубчатые реакторы – в производстве строительных битумов. В реакторе совмещены три процесса:

- сгорание исходного топлива (или части сырья) и создание требуемой температуры;
- кратковременное высокотемпературное разложение сырья с образованием сажи;
- быстрое охлаждение сажегазовой смеси в реакторе и теплообменнике для остановки процесса термолиза и предотвращения побочных процессов.

Некоторые установки имеют в своем составе оба аппарата.

В настоящее время отечественная нефтеперерабатывающая промышленность располагает еще достаточно значительной мощностью установок термического крекинга и других термических процессов, и от того, насколько рационально они будут использованы, в определенной степени зависит решение ближайших задач в области углубления переработки нефти и повышения эффективности работы современных НПЗ.

Процесс термического крекинга, который принято сегодня считать устаревшим и неэффективным, игнорируется совершенно незаслуженно. Современные достижения делают процесс термического крекинга в сочетании с другими термическими процессами экономически и технологически конкурентоспособным и привлекательным.

Обзор современных деструктивных термических процессов, применяемых для увеличения глубины переработки и анализ литературных источников показывают, что в этом направлении проводятся интересные и перспективные исследования, которые являются убедительным доказательством того, что термокрекинг может и должен быть эффективной технологией в XXI веке.

2.2. Каталитические процессы

До 1940 г. для деструктивной переработки нефтяного сырья применялись исключительно термические методы. В настоящее время 90 % нефти перерабатывается с использованием каталитических процессов, таких как каталитический крекинг, риформинг, гидрогенолиз сернистых соединений и др.

Применение катализаторов позволяет не только увеличить скорость образования углеводородов более низкой молекулярной массы, но и повысить выход ценных фракций по сравнению с термическим крекингом. Каталитические процессы менее энергоемки по сравнению с термическими, протекают с большей скоростью при более низких температурах и давлении.

Большинство химических превращений углеводородов нефти, имеющих практическое значение, осуществляется в присутствии катализаторов. Катализаторы – это вещества либо изменяющие скорость реакции, либо инициирующие протекание реакции, но не входящие в состав продукта. Любой катализатор активно взаимодействует с исходными реагентами, но его участие в процессе ограничивается только начальными стадиями превращений. В последующих стадиях он полностью регенерируется и может вновь взаимодействовать с молекулами реагирующих веществ. Этим и объясняется, что небольшого количества катализатора достаточно для получения очень больших количеств конечного продукта реакции.

Факт снижения энергии активации химической реакции за счет образования промежуточных систем с участием катализатора является несомненным. Однако характер самого взаимодействия с катализатором может быть самым разнообразным.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества образуют однородную систему, например, газовые смеси или жидкие растворы. Механизм гомогенного катализа хорошо объясняется теорией промежуточных химических соединений. По этой теории катализатор с реагирующим веществом образует неустойчивое реакционноспособное промежуточное соединение. Энергия

активизации этого процесса ниже энергии активизации некаталитической основной реакции. В дальнейшем промежуточное соединение распадается или реагирует с новой молекулой исходного вещества, освобождая при этом катализатор в неизменном виде. Эти превращения также характеризуются сравнительно малой энергией активации.

При гетерогенном катализе катализатор чаще всего находится в твердой фазе, а реагирующие вещества – в газообразном или парообразном состоянии, т.е. в другой фазе. Возможны случаи, когда реагенты и катализатор – жидкости, но не смешивающиеся между собой.

При гетерогенном катализе все изменения и превращения веществ происходят на поверхности раздела твердой фазы катализатора и газовой фазы реагирующих веществ и, в значительной мере, связаны с явлением сорбции.

Процесс можно разделить на следующие пять этапов:

- 1) движение (диффузия) реагирующих молекул к поверхности катализатора;
- 2) активная адсорбция (хемосорбция) реагирующих веществ на поверхности катализатора;
- 3) химическая реакция на поверхности катализатора;
- 4) десорбция (удаление с поверхности катализатора) продуктов реакции;
- 5) диффузия продуктов реакции в газовую фазу.

Снижение энергии активизации в гетерогенных каталитических реакциях достигается в результате сложных физико-химических процессов, характеризующих стадию активированной адсорбции (хемосорбции).

Общий принцип действия гетерогенных катализаторов заключается в том, что молекулы реагирующих веществ, сталкиваясь с активными центрами катализатора, могут образовать различные нестойкие промежуточные соединения (радикалы или ионы). От реакционной способности и природы этих соединений зависят и скорость протекающих реакций, и состав конечных продуктов.

В практике подбора и применения гетерогенных катализаторов необходимо учитывать их селективность, активность и срок службы.

Под селективностью или избирательностью катализатора понимают его способность ускорять только одну или несколько химических реакций определенного типа из числа термодинамически возможных в данных условиях и для данного сырья. Это весьма важное свойство катализатора связано как с его составом, так и с условиями применения.

Активность катализатора характеризует его производительность. Чем активнее катализатор, тем меньше его нужно для превращения определенного количества исходных веществ в конечные продукты за единицу времени.

Активность твердого катализатора зависит главным образом от состояния его поверхности. Катализаторы обычно применяются в виде таблеток, шариков или зерен небольших размеров. Для увеличения поверхности часто катализатор наносят на подложку (носитель), обладающую пористой поверхностью. В качестве носителей применяют активированный уголь, пемзу, кизельгур, окись алюминия, силикагель и искусственные цеолиты различных марок. Носитель повышает активность катализатора, придает ему механическую прочность и уменьшает его расход.

Катализатор после каждого элементарного акта реакции остается неизменным. Поэтому, казалось бы, он должен всегда работать неограниченно долго. Однако на практике срок службы катализатора всегда конечен, так как активность его со временем падает.

Спад активности катализатора (деактивация) часто называется его утомлением или старением. Причины этого явления различны. Чаще всего снижение активности катализатора наступает в результате отложения на его активных центрах продуктов реакции (кокса, смолы, парафинов и т.д.) или вследствие воздействия некоторых примесей в сырье, называемых каталитическими ядами. Действие каталитических ядов объясняется их необратимой адсорбцией на активных центрах катализатора или химической

реакцией с катализатором с образованием не активных в данном процессе соединений.

Восстановление активности катализатора называется регенерацией.

Способы регенерации различны:

- Углистые и смолистые отложения выжигают с поверхности катализатора в токе воздуха.
- Окисленные катализаторы восстанавливают действием водорода при определенной температуре.
- Катализаторы, содержащие редкие элементы, регенерируют химическим путем. Редкий элемент извлекают из отработанного катализатора и вновь используют для приготовления свежих порций этого же катализатора.

В качестве катализаторов применяются разнообразные вещества: восстановленные металлы, их оксиды, кислоты, основания, соли, сульфиды металлов, некоторые органические соединения.

К промышленным катализаторам каталитических процессов предъявляют следующие требования:

- 1) высокая удельная производительность, способная сохраняться достаточно продолжительное время при эксплуатации установки;
- 2) высокая термическая стабильность, поскольку катализатор подвергается регенерации при высоких температурах;
- 3) высокая механическая прочность, так как катализатор непрерывно перемещается в системе реакторного блока, испытывая истирание и удары о твердую поверхность;
- 4) стойкость к отравлению сернистыми, азотистыми и другими соединениями, содержащимися в сырье.

Подбор катализаторов, изучение условий их изготовления и применения, пути регенерации и другие вопросы, связанные с катализом – все это в настоящее время неотъемлемая часть нефтехимической технологии.

2.2.1. Каталитический крекинг

Каталитический крекинг – термокatalитическая переработка нефтяных фракций с целью получения компонента высокооктанового бензина, легкого газойля и непредельных жирных газов.

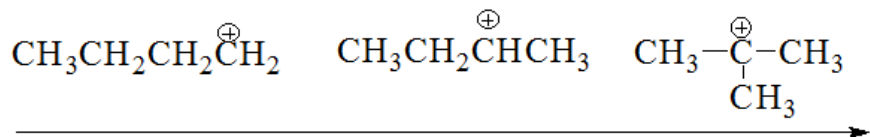
Крекинг нефтяного сырья в присутствии катализаторов, или каталитический крекинг, в настоящее время является одним из основных методов производства базовых компонентов автомобильных бензинов. Применение катализатора в крекинг-процессе вносит значительные изменения как в механизм протекающих превращений углеводородов, так и в состав получаемых продуктов.

Реакции каталитического крекинга углеводородов

Наиболее распространённой теорией, объясняющей механизм каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах, в настоящее время является теория карбокатиона.

Карбокатионы образуются в хемосорбированном слое молекул и являются активными промежуточными продуктами многих реакций, протекающих при каталитическом крекинге. Путем внутренней перегруппировки или взаимодействия с другими молекулами неустойчивые карбокатионы стремятся перейти в более устойчивые формы. Они отличаются очень большой реакционной способностью и могут вступать в самые разнообразные реакции.

Карбокатионы бывают первичные, вторичные и третичные:



Возрастает стабильность, уменьшается реакционная способность

Каталитический крекинг алканов

Особенности каталитического крекинга алканов состоят в следующем:

- Скорость каталитического крекинга алканов в 40 – 60 раз больше скорости их термического крекинга при одной и той же температуре (500 °С).

- Жидкие продукты каталитического крекинга алканов имеют преимущественно изостроение. Следовательно, в отличие от термического крекинга, при каталитическом крекинге интенсивно протекает изомеризация.

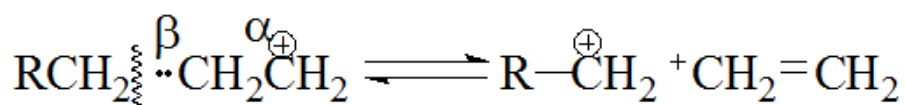
- Газообразные продукты каталитического крекинга состоят из углеводородов состава C₃ и C₄ (пропилен, пропан, изобутилен, изобутан, бутены), в то время как в газообразных продуктах термического крекинга преобладают углеводороды состава C₁ и C₂ (метан, этан и этилен).

- Скорость каталитического крекинга чистых алканов резко возрастает в присутствии следов олефинов.

- Изоалканы крекируются с большей скоростью, чем алканы с прямой цепью.

Карбокатионы вступают в следующие реакции:

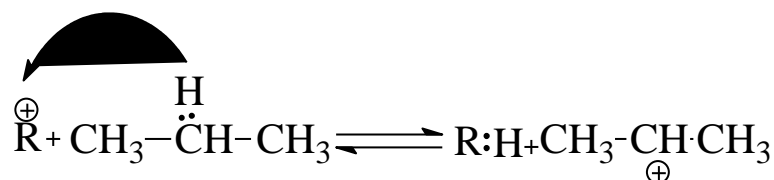
1. Реакция β-распада. Карбокатионы стремятся стабилизироваться путем разрыва β-связи C–C с образованием алкена и нового карбокатиона.



Расщепление карбокатиона происходит тем легче, чем больше молекулярная масса образующего при распаде нового иона.

Продукты распада – алкен и карбокатион с меньшим числом углеродных атомов.

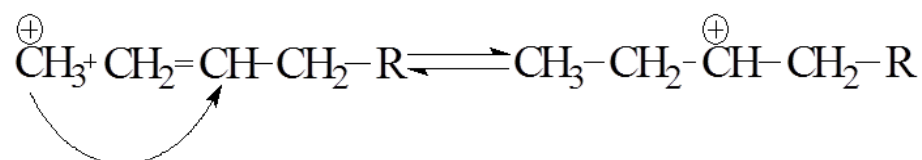
2. Взаимодействия с нейтральными молекулами с образованием новых карбокатионов и новых молекул как предельных, так и непредельных.



Следовательно, карбокатион может либо отнимать протон от других молекул, либо передавать свой протон олефинам, превращаясь при этом в стабильный олефин.

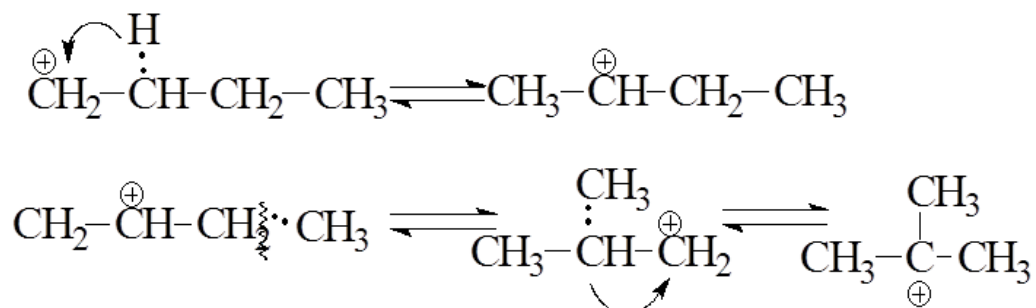
3. Присоединение.

Низшие карбокатионы присоединяются по двойной связи.



4. Изомеризация.

Первичный карбокатион стремится превратиться во вторичный, а вторичный в третичный.

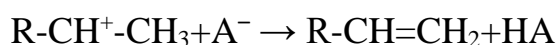


В целом, механизм каталитического крекинга представляется в виде цепных реакций. Зарождение цепи происходит под действием иона водорода катализатора:



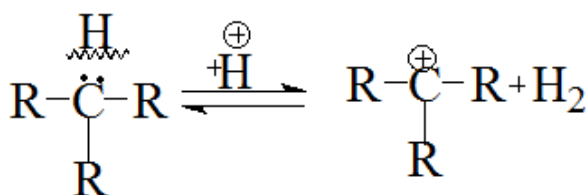
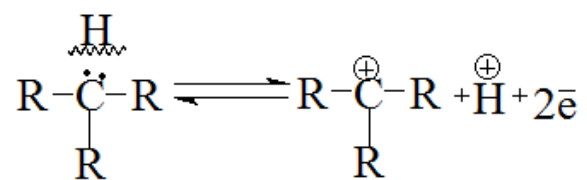
где HA – условное изображение алюмосиликатного катализатора в виде кислоты.

Развитие цепи идет по линии разнообразных превращений карбокатионов и водородного обмена с нейтральными молекулами. Наконец, обрыв цепи происходит в результате реакции между карбокатионом и анионом алюмосиликата.



Катализатор в итоге регенерируется, и процесс может начинаться снова, если поверхность катализатора еще сохраняет активность.

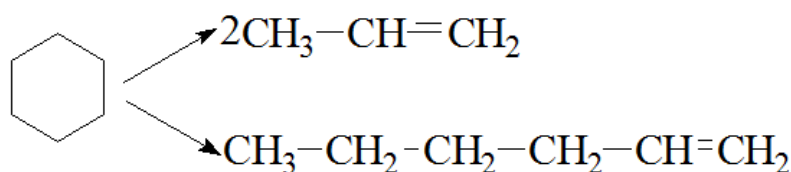
Каталитический крекинг алканов идет через стадию образования карбокатиона:



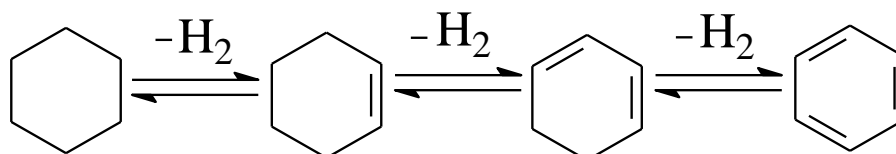
Каталитический крекинг циклоалканов

Реакции, характерные для крекинга циклоалканов – деалкилирование, дегидрирование, распад кольца – ускоряются в присутствии катализатора в 500 - 4000 раз.

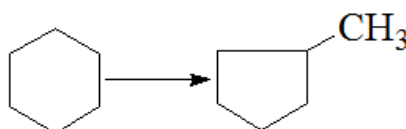
1. Расщепление по С–С связи.



2. Дегидрирование.



3. Изомеризация.



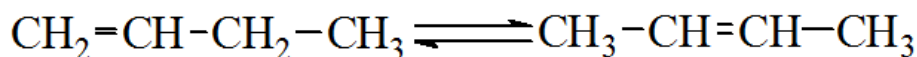
Каталитический крекинг алкенов

Скорость распада алкенов при каталитическом крекинге в тысячи раз больше, чем при термическом крекинге:

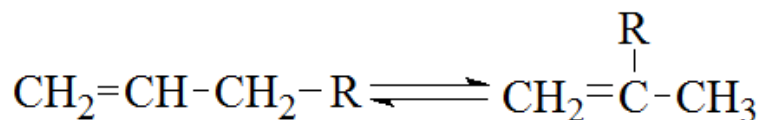
1. Расщепление по С–С связи в β-положении по отношению к двойной связи. При этом образуется две молекулы алкенов.



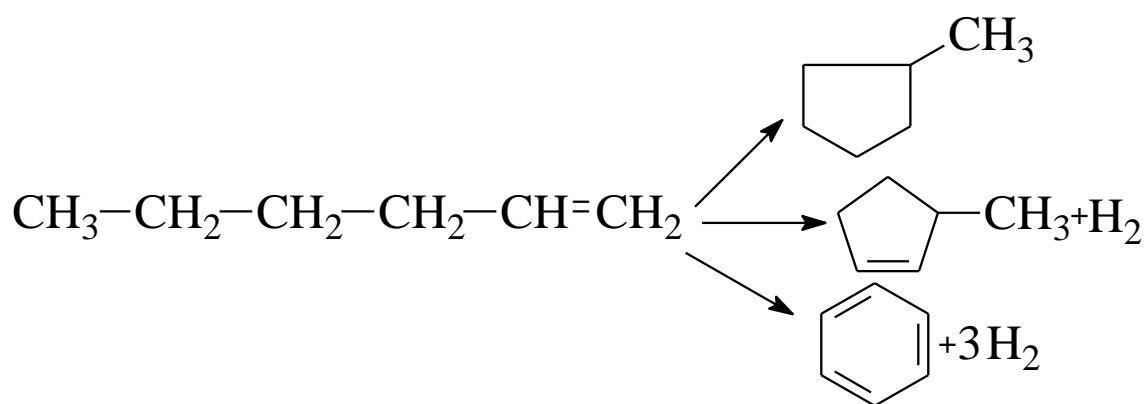
2. Изомеризация с перемещением двойной связи.



3. Скелетная изомерия.



4. Циклизация с образованием циклоалканов, циклоалкенов и ароматических углеводородов.

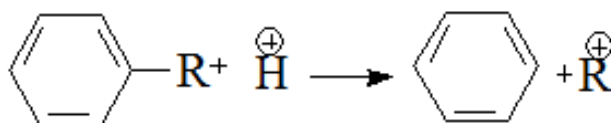


Каталитический крекинг ароматических углеводородов

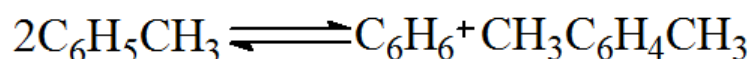
Скорость превращения аренов при каталитическом крекинге в большей мере зависит от строения и молекулярной массы крекируемого углеводорода.

Гомологи бензола преимущественно полностью теряют боковые цепи, что приводит к накоплению бензола. Труднее всего крекируется толуол. По мере увеличения длины боковой цепи и ее разветвления глубина деалкилирования резко возрастает.

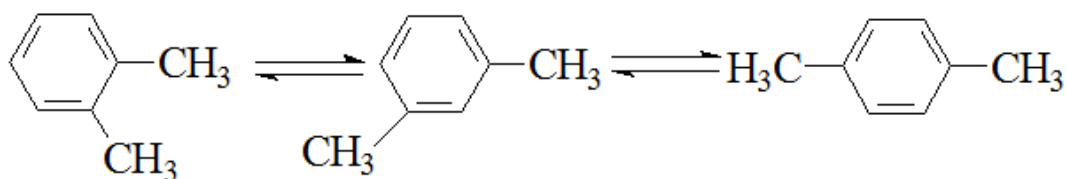
1. Деалкилирование.



2. Метильные производные бензола диспропорционируют.



3. Ксилол подвергается изомеризации.



Условия проведения процесса

1. Основными видами сырья для каталитического крекинга являются фракции выкипающие, как правило, в пределах 200 – 500 °С. К ним относятся керосино - газойлевые фракции (200 – 350 °С), вакуумный газойль прямой гонки и продукты вторичных процессов: газойли коксования, термического крекинга и гидрокрекинга. Более легкое сырье применяют для получения компонента базового авиационного бензина, более тяжелое – автобензина. Применяют также смешанное сырье – как по фракционному составу (225 - 490 °С; 265 – 500 °С), так и по происхождению. Смешанное сырье используют для производства автобензина.

2. В интервале температур 440 – 480 °С образование бензиновых и дизельных фракций протекает достаточно быстро. С ростом температуры увеличивается и степень превращения сырья. Повышение температуры до 480 - 500 °С ведет к усилению газо- и коксообразования и к снижению выхода бензина. Октановое число бензина возрастает.

3. Процесс каталитического крекинга проводят под небольшим избыточным давлением 0,14 – 0,18 МПа.

4. Чем выше объемная скорость, тем ниже степень превращения. Повышение объемной скорости может быть скомпенсировано более высокой активностью катализатора, а также ростом температуры. При постоянных температуре и активности катализатора уменьшение объемной скорости приводит к увеличению степени превращения. Промышленные процессы каталитического крекинга осуществляются как на неподвижном, так и на непрерывно циркулирующем катализаторе. Увеличение кратности циркуляции ведет к сокращению продолжительности пребывания катализатора в зоне

реакции. Количество кокса на каждой частице уменьшается. Средняя активность катализатора возрастает, а это способствует увеличению степени превращения, т.е. повышению выхода газа, бензина и кокса. В целом, абсолютное количество кокса возрастает, но оно откладывается на большем числе частиц.

5. Газ при каталитическом крекинге получается «тяжелый», с высокой концентрацией изобутана и олефинов $C_3 - C_4$, что делает газы каталитического крекинга ценным сырьем для нефтехимических процессов. Бензин содержит много изопарафинов и ароматических углеводородов с высоким значением октанового числа - ОЧ. ОЧ - условный показатель антидетонационной стойкости бензина, численно равный процентному содержанию изооктана C_8H_{18} , октановое число которого принято за 100, в его смеси с н-гептаном C_7H_{16} , октановое число которого равно 0, эквивалентной по детонационной стойкости испытываемому бензину. (ОЧ по исследовательскому методу в данном случае от 87 до 91). Высокое содержание ароматических углеводородов полициклического строения (40 - 60 %) делает газойли каталитического крекинга ценным источником получения индивидуальных ароматических углеводородов (нафталина, фенантрена), одновременно фракцию 280 – 420 °С применяют для выделения из нее высокоароматизированного концентрата – сырья для производства сажи. Легкий газойль (фракция 195 – 350 °С) богат ароматическими углеводородами. Его цетановое число (ЦЧ) колеблется от 45 до 24. Легкий газойль с высоким ЦЧ используется как компонент дизельного топлива, с низким – как разбавитель мазута. Напомним, что ЦЧ - характеристика воспламеняемости дизельного топлива, определяющая промежуток времени от впрыска топлива в цилиндр до начала его горения численно равно объёмной доле цетана ($C_{16}H_{34}$, гексадекана), цетановое число которого принимается за 100 единиц, в смеси с α - метилнафталином (цетановое число которого, в свою очередь, равно 0 ед.). Тяжелый газойль (фракция выше 350 °С) – остаточный жидкий продукт каталитического крекинга – используется как компонент топочного мазута или в качестве сырья установок коксования. Содержание серы в нем выше, чем в исходном сырье.

Катализаторы

Промышленные катализаторы процесса крекинга представляют собой сложные многокомпонентные системы, состоящие :

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

Матрица катализаторов крекинга выполняет функции носителя, т.е. поверхности, на которой диспергируют основной активный компонент – цеолит и вспомогательные добавки. В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов.

Синтезируются они при взаимодействии растворов, содержащих оксиды алюминия и кремния, например, жидкого стекла Na_2SiO_3 и сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой:



где x – число молей SiO_2 на 1 моль Al_2O_3 . Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6 - 30 мас. %.

Аморфные алюмосиликаты обладают ионнообменными свойствами, а для придания каталитической активности обрабатывают их раствором сернокислого алюминия для замещения катионов Na^+ на Al^{3+} . Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности. При этом, по мере повышения температуры прокаливания, происходит превращение протонных кислотных центров в апротонные.

Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который осуществляет вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, отличающихся структурой, типом катионов металла, силикатным модулем и числом молекул кристаллизационной воды.

Эффективность цеолитсодержащих катализаторов во многом объясняется их химическим составом и строением. Основными элементами структуры цеолитов, определяемыми типом исходного минерала, являются полости, соединенные между собой окнами и каналами. Обычно полости имеют больший диаметр, чем каналы (или окна). Пересеченные сети пор и полости способствуют лучшему диффузионному обмену между парами сырья и продуктами реакции.

Технологическое оформление

В России действуют установки каталитического крекинга с шариковым катализатором и микросферическим катализатором. Установки с шариковым катализатором производительностью 750 тыс. т в год в настоящее время выводятся из эксплуатации. Установки с микросферическим катализатором производительностью 0,75; 1,4 и 2,0 млн. т в год входят в комбинированные комплексы. Установки производительностью 2 млн. т в год являются наиболее современными из действующих сегодня в России.

На *рис. 16* дана схема реакторно-регенераторного блока секции каталитического крекинга такого комбинированного комплекса.

Сырье I после гидроочистки подогревается в печи 11 и поступает к основанию лифта-реактора 9. Температура в реакторе 515 – 545 °С, время контакта сырья с катализатором несколько секунд. Сюда же из регенератора 7 ссыпается регенерированный катализатор и снизу реактора подается водяной пар VI. Катализатор, взвешенный в смеси паров сырья и водяного пара, через решетку на конце лифт-реактора 9 попадает в отпарную секцию 10. Там пары

продуктов крекинга отделяются от катализатора, который ссыпается вниз отпарной секции. Для повышения эффективности отпаривания нижняя часть отпарной секции снабжена перегородками. Отпаренный катализатор самотеком поступает в регенератор 7. Воздух *II* на регенерацию подают компрессором 1; температура регенерации 700 °С, давление 2,5 МПа, интенсивность выжигания кокса примерно 80 кг/ч, скорость газов над слоем катализатора 0,9 – 1,0 м/с. В регенераторе отсутствуют паровые змеевики для отвода избыточного тепла, и тепловой баланс реакторного блока регулируют, изменяя количество воздуха *II*, подаваемого через распределительное устройство 6. Дымовые газы и воздух подаются в регенератор отдельно, что позволяет регулировать скорость регенерации катализатора. Продукты сгорания *IV* проходят котел-утилизатор 5 и электрофильтр 4. Пары продуктов крекинга поступают в нижнюю часть ректификационной колонны 13. Из верхней части этой колонны уходят пары бензина *XI*, углеводородный газ *XII* и водяной пар. Нижняя часть колонны 13 является отстойником катализаторного шлама *XIII*, который возвращается в отпарную секцию 10.

Отстоявшийся от шлама жидкий остаток *VIII* выводят из колонны. Этот остаток состоит в основном из тяжелых полициклических ароматических углеводородов, склонных к коксообразованию. Он нежелателен как компонент сырья для крекинга, но является идеальным сырьем для получения «игольчатого» кокса (если крекингу подвергать сырье с умеренным содержанием серы). Избыточное тепло в колонне снимают циркулирующим внизу колонны крекинг-остатком, это тепло используют для получения

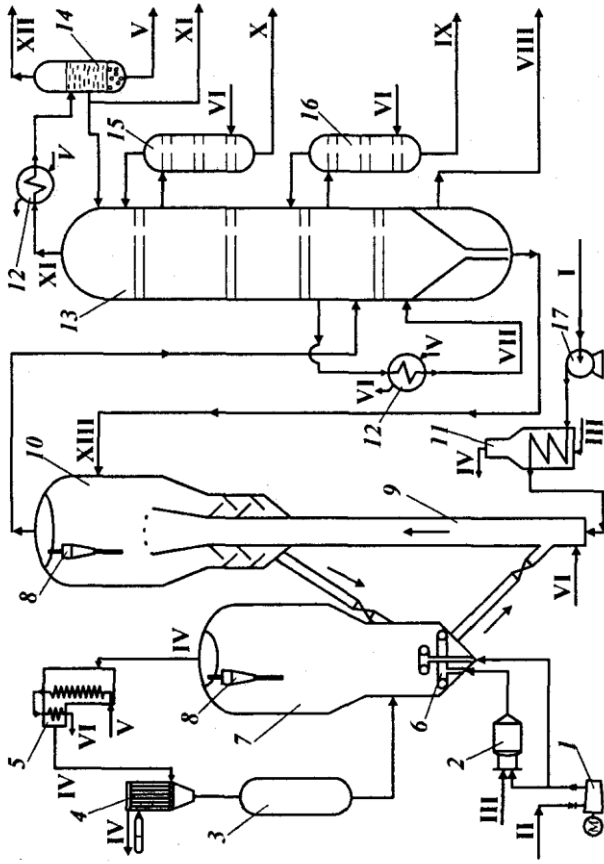


Рис. 16. Схема установки каталитического крекинга: 1 - компрессор; 2 - топка под давлением;

3 - катализаторная емкость; 4 - электрофильтр; 5 - котел-утилизатор; 6 - распределительное устройство; 7 - регенератор; 8 - циклон; 9 - лифт-реактор; 10 - отпарная секция; 11 - печь;

12 - теплообменник; 13 - ректификационная колонна; 14 - отпарные колонны; 15 - насос; 16 - сырье; 17 - воздух; 18 - топливный газ; 19 - дымовые газы; 20 - пар; 21 - циркулирующий остаток; 22 - остаток >420 °С; 23 - легкий газойль; 24 - бензин; 25 - газ;

26 - катализаторный шлам

водяного пара. На установке предусмотрены две отпарные колонны 15 и 16 соответственно для легкого X и тяжелого IX каталитических газойлей.

Для увеличения глубины крекинга установка может работать с рециркуляцией промежуточных фракций. Их отводят из колонны к основанию лифт-реактора. На установке широко используется воздушное охлаждение, что сокращает объем оборотной воды на заводе.

Основное оборудование

Существуют множество конструкций реакторов и регенераторов с псевдооживленным слоем пылевидного катализатора. В зависимости от схемы установки реактор и регенератор могут быть отдельными аппаратами или выполнены в едином блоке. Совмещенные реакторы-регенераторы устанавливаются друг над другом, поэтому имеют большие размеры и массу, но занимают меньше производственной площади. Индивидуальные реакторы и регенераторы устанавливаются на отдельных фундаментах, связанных внешними материальными потоками, поэтому они легче в управлении и проведении монтажных и ремонтных работ.

На *рис. 17* представлена принципиальная схема лифт-реактора установки каталитического крекинга Г-43-107.

Реактор выполнен в виде перевернутой бутылки с различными диаметрами цилиндрического корпуса, закрытого полушаровой крышкой и эллиптическим днищем. Верхняя реакционная зона выполнена с большим диаметром, для обеспечения осаждения частиц катализатора из образующихся газообразных продуктов крекинга, а нижняя отпарная часть 3 имеет меньший диаметр, где производится отпарка отработанного катализатора водяным паром на каскадных конических тарелках 5.

Пары сырья вместе с катализатором в режиме пневмотранспорта поступают по нижней центральной трубе 2 лифт-реактора и попадают в зону реакции 1, где продолжается их интенсивный контакт в режиме кипящего слоя. Продукты реакции и частицы катализатора далее поступают в верхнюю отстойную зону реактора, проходят через систему двухступенчатых циклонов 4,

в которых происходит разделение газов от частиц пылевидного катализатора. Осажденный катализатор по опускным трубам циклонов через нижние клапаны-мигалки возвращается в зону отпарки (десорбер) 3, где осуществляется отпаривание с поверхности катализатора продуктов реакции посредством подачи водяного пара под конические каскадные тарелки 5. Отработанный катализатор самотеком выводится с нижнего штуцера и по наклонному катализаторопроводу направляется в регенератор на высокотемпературную регенерацию. Продукты крекинга после разделения от катализаторной пыли в циклонах выводятся через верхний штуцер реактора и направляются на разделение в ректификационную колонну. В средней части реактора установлен штуцер для подачи катализаторного шлама из низа колонны.

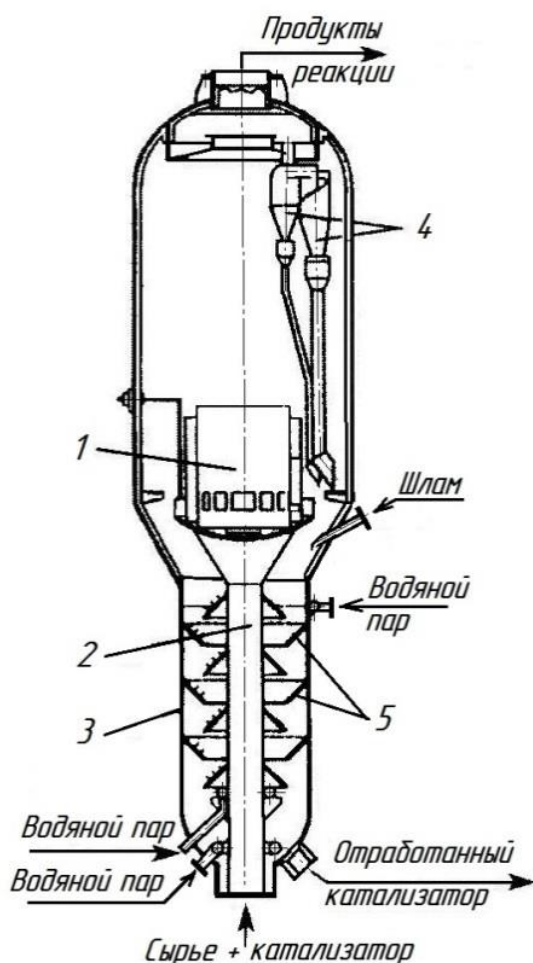


Рис. 17.

Принципиальная схема лифт - реактора установки каталитического крекинга с пылевидным катализатором:
 1 - зона псевдоожигенного слоя;
 2 - лифт-реактор;
 3 - отпарная секция (десорбер);
 4 - двухступенчатые циклоны;
 5 - каскадные конические отпарные тарелки

На рис. 18 представлен общий вид реактора, а на рис. 19 – общий вид регенератора каталитического крекинга Г-43-107 с пылевидным катализатором.

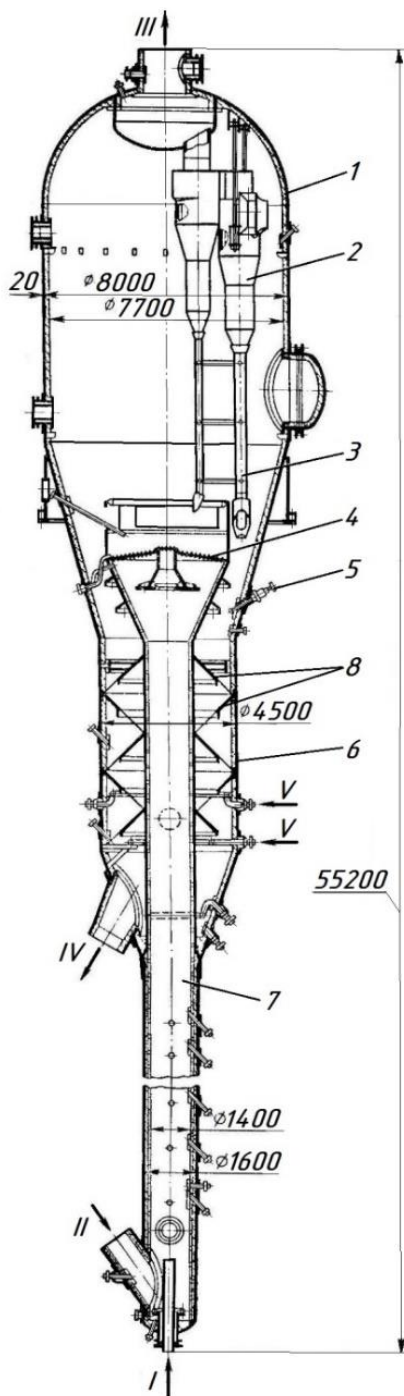


Рис. 18.

Общий вид реактора
каталитического крекинга с пылевидным
катализатором:

- 1 - корпус;
- 2 - двухступенчатые циклоны;
- 3 - стояк циклона;
- 4 - распределительная решетка;
- 5 - форсунки для илама;
- 6 - отпарная зона (десорбер);
- 7 - ствол лифт-реактора;
- 8 - каскадные отпарные тарелки;
- I - сырье;
- II - регенерированный катализатор;
- III - продукты реакции;
- IV - отработанный катализатор;
- V - водяной пар

Реактор установки средней производительности имеет внутренний диаметр верхней части 8000 мм, средней (десорбера) 4500 мм, нижней (ствола) 1600 мм. Общая высота реактора 55,2 м. Корпус реактора изготовлен из низкоуглеродистой стали 16ГС, внутренние устройства – из низколегированной стали 08X13. Корпус аппарата изнутри футерован слоем жаростойкого торкрет - бетона толщиной 150 мм.

Свежий катализатор *II* поступает из регенератора в нижний узел ствола через левый наклонный штуцер, где предварительно аэрируется водяным паром и затем смешивается с сырьем *I*. Смесь катализатора с сырьем и водяным паром поднимается по стволу и, пройдя конус с газораспределительной решеткой *4*, поступает в зону форсированного кипящего слоя, где и происходит крекинг сырья с образованием целевых продуктов катализа. В верхней части реактора на сборной камере и на подвесках сферической крышки установлены четыре блока двухступенчатых циклонов *2* диаметром 1400 мм. Изнутри циклоны футерованы слоем эрозионно-стойкого бетона толщиной 20 мм, нанесенным на панцирную сетку. Катализатор, уловленный в циклонах, возвращается в кипящий слой по стоякам *3*, на нижних концах которых установлены обратные клапаны-захлопки, предотвращающие попадание паров и газов в циклоны непосредственно из зоны кипящего слоя.

Из кипящего слоя катализатор по коническому переходу корпуса опускается в отпарную зону реактора – десорбер *б*, снабженный семью каскадными тарелками *8*, где отпаривается в противотоке с водяным паром *V*, подаваемым через нижние кольцевые коллекторы. В верхней части десорбера установлены наклонные штуцера *5* для подачи шлама, т.е. части остатка из низа ректификационной колонны, содержащего унесенный из реактора катализатор.

Регенераторы установки каталитического крекинга представляют собой цилиндрические аппараты с полушаровыми и коническими днищами с диаметрами корпуса от 6 до 17 м. Увеличенные размеры регенератора связаны с необходимостью подачи воздуха на выжигание образовавшегося в реакторах слоя кокса на частицах пылевидного катализатора.

Применяют регенераторы с одной зоной и секционированные – с двумя зонами выжигания кокса. Для отвода тепла, выделяющегося при сгорании кокса внутри регенераторов, устанавливают змеевики пароводяного охлаждения или выносные котлы-утилизаторы. В большинстве случаев этих устройств нет; все тепло используется на нагрев катализатора.

Внутренний диаметр верхней части (зона сепарации) регенератора той же установки (Г-43-107) – 11000 мм, нижней части (зона выжигания) – 9000 мм. Общая высота аппарата 27,2 м. Корпус регенератора выполнен из стали 16ГС, внутренние устройства и изнутри изолирован слоем жаростойкого торкрет-бетона толщиной 200 мм с панцирной сеткой. Внутренние устройства изготовлены из легированных сталей 12Х18Н10Т и 08Х13.

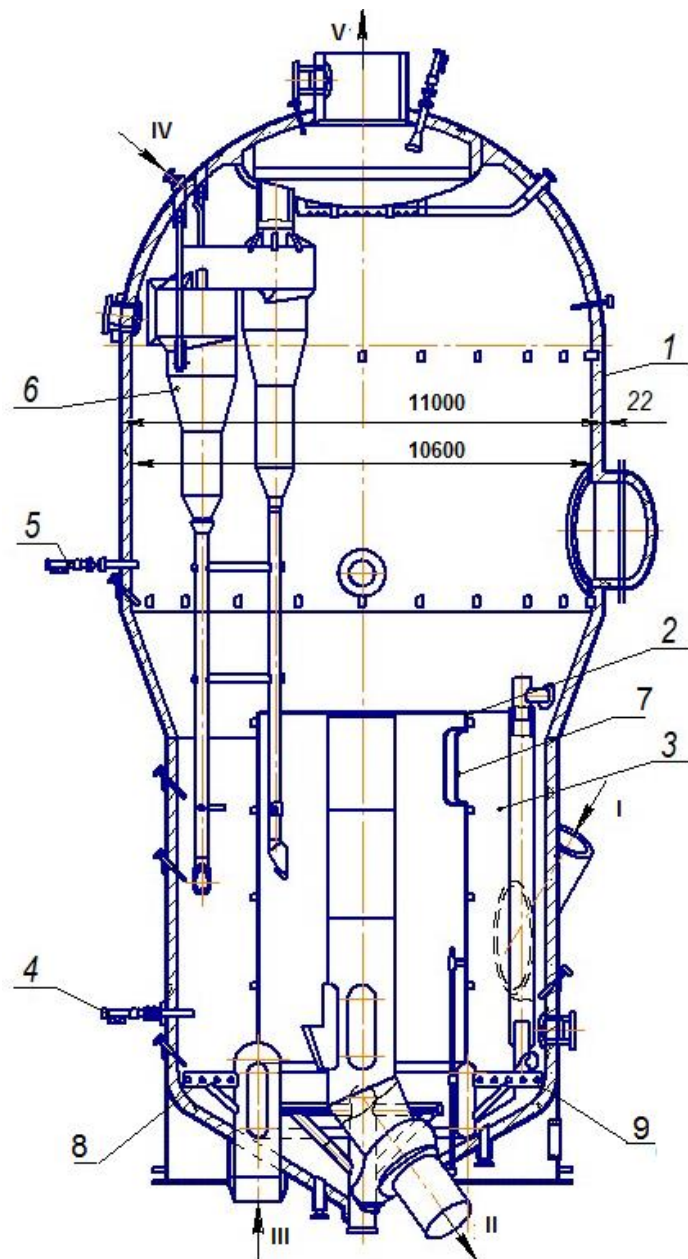


Рис. 19.

Общий вид

регенератора

каталитического крекинга с пылевидным катализатором:

1 - корпус;

2 - цилиндрическая перегородка;

3 - радиальная перегородка;

4 - топливная форсунка;

5 - форсунка для конденсата;

6 - циклоны;

7 - переточное окно;

8, 9 - коллекторы для подачи воздуха;

I - катализатор из реактора;

II - регенерированный катализатор в реактор;

III - воздух;

IV - водяной пар;

V - дымовые газ

В нижней части регенератора, где происходит выжигание кокса с частиц катализатора в кипящем слое, внутренний объем секционирован

цилиндрической перегородкой 2 на две зоны: внешнюю кольцевую и центральную цилиндрическую. Закоксованный катализатор I поступает во внешнюю зону регенерации по наклонному штуцеру диаметром 1000 мм. В этой зоне установлена радиальная перегородка 3. Катализатор движется по кольцу и перетекает через два переточных окна 7 в верхней части цилиндрической перегородки в центральную зону, откуда через центральный штуцер I по наклонному трубопроводу направляется в реактор в качестве свежего регенерированного и нагретого до рабочей температуры катализатора II.

Для выжига кокса и поддержания кипящего слоя во внешнюю и центральные зоны подается воздух III по двум независимым коллекторам 8 и 9. Дымовые газы из кипящего слоя поступают в верхнюю зону сепарации, которую для улучшения осаждения катализатора выполняют с увеличенным диаметром.

В зоне сепарации сверху установлены шесть групп двухступенчатых циклонов 6. Циклоны первой ступени диаметром 1600 мм, второй ступени - 1400 мм. Внутренняя поверхность циклонов, как и циклонов реактора, защищены изнутри слоем эрозионно- и жаростойкого торкрет-бетона на панцирной сетке.

Для предотвращения догорания окиси углерода (CO) в двуокись углерода (CO₂) предусмотрены ввод парового конденсата через восемь форсунок 5 в зону сепарации и водяного пара IV под днище сборной камеры и в циклоны первой ступени.

Для разогрева катализатора при пуске регенератора установлены шесть топливных форсунок 4 по окружности внешней зоны кипящего слоя.

На корпусе регенератора установлены четыре люка диаметром 600 мм и монтажный люк диаметром 2600 мм, через который монтируют циклоны и производят восстановление торкрет-бетонного покрытия.

Для защиты корпусов реактора и регенератора от воздействия высоких температур (400 – 600 °С) и снижения эрозионного износа частицами движущегося катализатора применяют внутреннюю футеровку стен слоем жаростойкого торкрет-бетона толщиной 100 – 200 мм с таким расчетом, чтобы температура стенки аппарата не превышала 120 – 150 °С.

2.2.2. Каталитический риформинг

Риформинг – (от англ. reforming – переделывать, улучшать) промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высокооктановых бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов. При этом молекулы углеводородов в основном не расщепляются, а преобразуются.

Риформинг занимает одно из важнейших мест в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленных отраслях. Основные цели каталитического риформинга углеводородов в нефтехимическом комплексе следующие:

1. Превращение низкооктановых бензиновых фракций в катализат – высокооктановые компоненты бензина.
2. Превращение бензиновых фракций в катализат, из которого выделяют ароматические углеводороды – бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола.

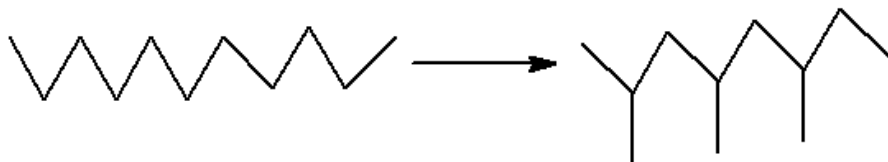
Реакции каталитического риформинга углеводородов

Использование бифункционального катализатора значительно облегчает образование карбкатионов в процессе риформинга по сравнению с каталитическим крекингом, так как необходимые для начала реакции алкены образуются при частичном дегидрировании алканов и циклоалканов на платиновом катализаторе. Алкены далее протонируются на кислотном катализаторе и вступают во все реакции, характерные для карбкатионов. Поэтому скорость кислотно-каталитических реакций в процессе риформинга выше, чем при каталитическом крекинге.

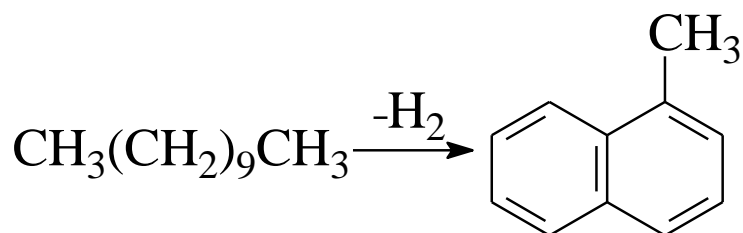
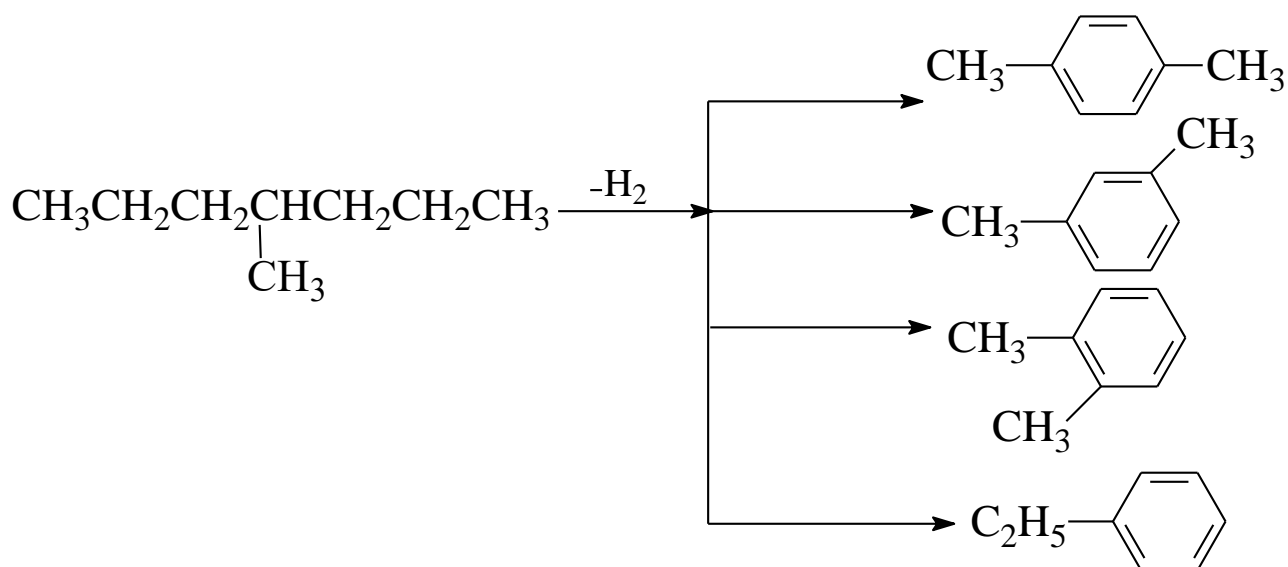
Каталитический риформинг алканов

В процессе каталитического риформинга алканы претерпевают 3 типа превращений:

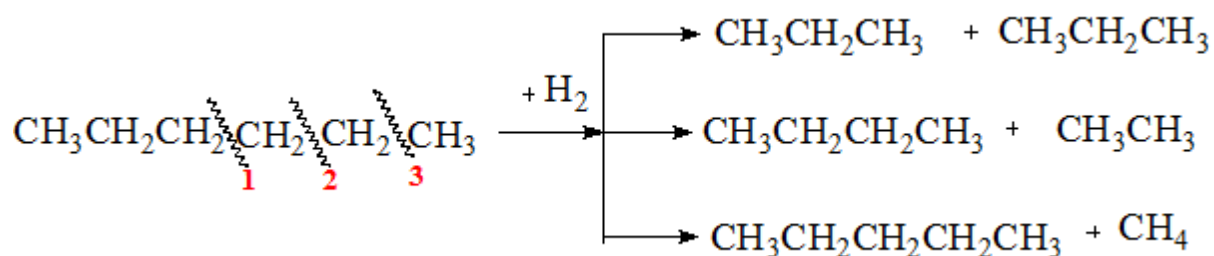
1. Изомеризация:



2. Дегидроциклизация:

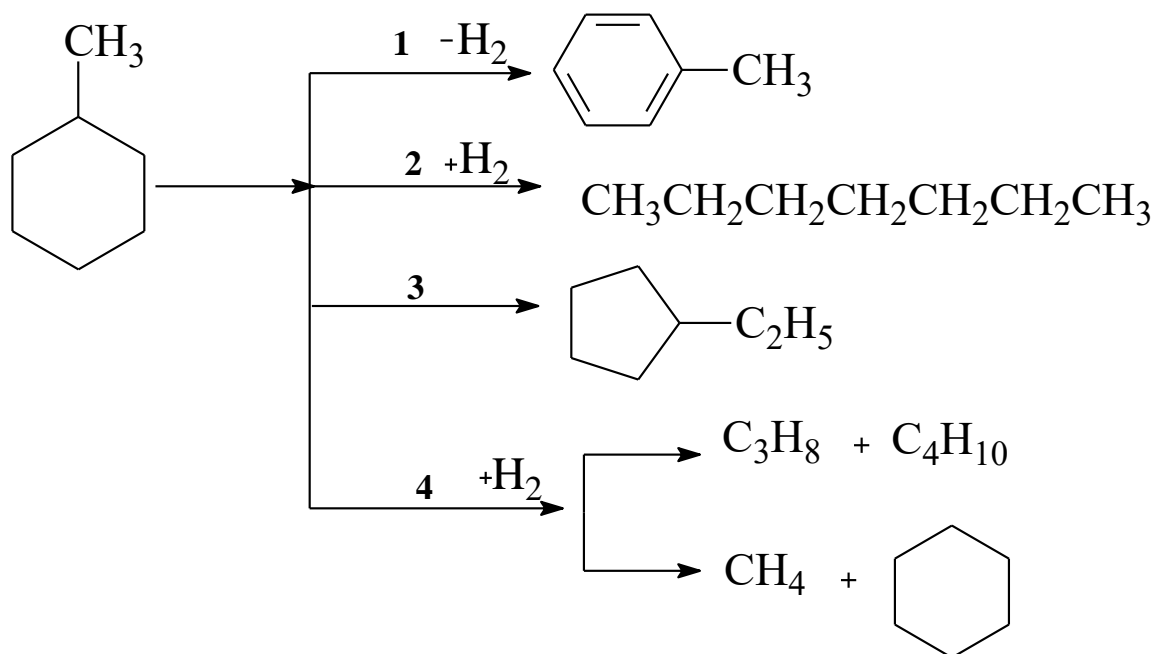


3. Гидрокрекинг:



Каталитический риформинг циклоалканов

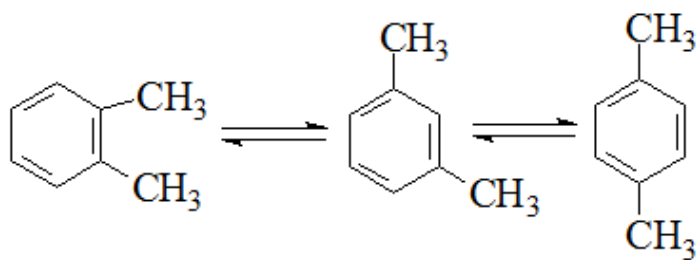
1. Дегидрирование с образованием аренов.
2. Гидрирование с разрывом цикла.
3. Изомеризация.
4. Гидрокрекинг.



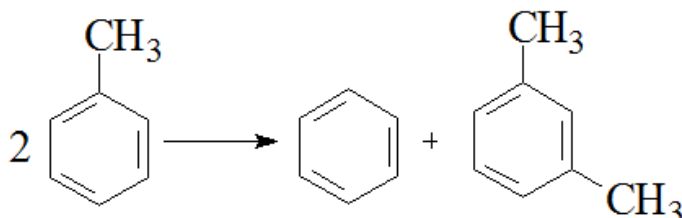
Каталитический риформинг ароматических углеводородов

Незамещенные арены устойчивы в условиях риформинга. Алкильные производные подвергаются:

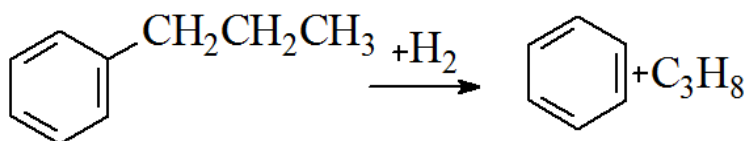
1. Изомеризации:



2. Диспропорционированию:



3. Деалкилированию:



Каталитический риформинг гетероатомных соединений

Соединения серы, азота и кислорода подвергаются риформингу с образованием соответствующих углеводородов и NH_3 , H_2S и H_2O , что крайне нежелательно и загрязняет целевые продукты.

Условия проведения процесса

1. В качестве сырья каталитического риформинга применяют бензиновые фракции с началом кипения 60°C и выше и концом кипения не выше 180°C . Бензины с началом кипения ниже 60°C не подвергают риформированию, так как в них не содержится ни циклоалканов, ни алканов, способных превратиться в ароматические углеводороды, а есть только углеводороды с числом атомов углерода менее шести, превращающиеся в углеводородный газ. Это балластные фракции, повышающие нагрузку установки, увеличивающие

выход газа, причем на газообразование расходуется водород. Утяжеление фракционного состава сырья выше 180 °С приводит к большим отложениям кокса на катализаторе, вследствие чего сокращается срок службы в режиме реакции. В зависимости от назначения установки применяют бензиновые фракции с различными пределами выкипания. Для получения высокооктанового бензина используют фракции 85 – 180 °С и 105 – 180 °С; для получения индивидуальных углеводородов: бензола – фракцию 60 – 85 °С, толуола – фракцию 85 – 105 °С, ксилолов – фракцию 105 – 140 °С и т.д. Углеводородный состав сырья оказывает влияние на выход бензина риформинга и содержание в нем ароматических углеводородов, а также на выход водорода в процессе риформинга и на тепловой эффект реакции. Чем больше циклоалканов и ароматических углеводородов содержится в сырье, тем выше выход бензина риформинга.

2. Температура процесса лежит в пределах 470 – 525 °С. Понижение температуры при неизменных объемной скорости и давлении ведет к увеличению выхода бензина, снижению выхода газа, уменьшению коксообразования, но одновременно и к уменьшению количества ароматических углеводородов в получаемом бензине.

3. Объемная скорость составляет обычно 1 – 2 ч⁻¹. Снижение объемной скорости при прочих равных условиях дает тот же эффект, что и повышение температуры: уменьшение выхода риформата, повышение содержания ароматических углеводородов в нем, увеличение выхода газа и коксовых отложений на катализаторе.

4. Роль давления водородсодержащего газа в процессе каталитического риформинга очень велика, так как при повышении давления (2 - 4 МПа) резко снижается скорость газо- и коксообразования. Одновременно повышение давления приводит к уменьшению выхода ароматических углеводородов. При более низком давлении выход ароматических углеводородов выше, но выше коксообразование, следовательно, катализатор быстрее теряет активность.

5. Продукт, получаемый в результате каталитического риформирования прямогонного бензина, содержит от 30 до 60 мас. % ароматических углеводородов; остальное составляют циклоалканы и алканы нормального и изостроения. Получить из этой смеси ароматические углеводороды обычной ректификацией невозможно, так как они образуют с алканами и циклоалканами нераздельнокипящие (азеотропные) смеси. Для выделения ароматических углеводородов в настоящее время применяют экстракцию. В результате экстракции на установках получают следующие продукты: бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, высшие ароматические углеводороды и деароматизированный бензин (рафинат), состоящий на 95 % из парафиновых углеводородов (октановое число по моторному методу 45). Рафинат частично используется для получения растворителей. Целесообразно использовать его в качестве сырья селективного гидрокрекинга для получения из него углеводородных газов и компонента автобензина с октановым числом 75. Высшие ароматические углеводороды могут быть использованы в качестве компонента автобензина или направлены на извлечение псевдокумола. Полученные ароматические углеводороды служат для синтеза лекарств, красителей, синтетических моющих средств, волокон, каучуков, инсектицидов, присадок, пластмасс и многих других продуктов.

Катализаторы

В настоящее время практически все установки каталитического риформинга работают на платиновом катализаторе, а сам процесс получил название платформинга.

Неизменными компонентами промышленных катализаторов являются оксид алюминия (носитель), платина и галоген (промотор). Алюмоплатиновый катализатор представляет собой окись алюминия, на которую нанесено не более 0,6 % платины.

Этот катализатор является бифункциональным, обладающий двумя функциями, который способствует:

- 1) протеканию реакций гидрирования и дегидрирования;
- 2) протеканию реакций изомеризации.

Активные центры веществ, содержащие неспаренные электроны, участвуют в активации окислительно-восстановительных реакций. Платина, как и другие металлы VIII группы, является типичным гидрирующим - дегидрирующим катализатором. Поэтому на алюмоплатиновом катализаторе развиваются реакции дегидрирования шестичленных нафтенов и дегидроциклизации алканов.

Окись алюминия – вещество со спаренными электронами, имеет кислотный характер. Поэтому на алюмоплатиновом катализаторе активируются реакции изомеризации, протекающие по карбоний-ионному механизму. Для усиления этой функции катализатор промотируется хлором или фтором.

Эффективной оказалась и частичная замена платины на другие металлы, например, рений, иридий, кадмий, свинец, палладий. Такие полиметаллические катализаторы более стойки к спеканию, срок их службы значительно выше. На этих катализаторах несколько снижается роль побочных реакций распада и, наоборот, увеличивается значение реакции дегидроциклизации парафинов. При работе на этих катализаторах понижается скорость закоксовывания, повышается продолжительность межрегенерационных пробегов.

Содержание платины обычно составляет 0,3 – 0,6 вес. %; при снижении этой величины уменьшается устойчивость катализатора против ядов. Платиновый катализатор весьма чувствителен к сернистым соединениям. Дезактивация катализатора происходит и под влиянием азотистых соединений, а также соединений свинца и мышьяка.

Другим фактором, ограничивающим содержание платины в катализаторе, является ее высокая стоимость.

Соединения серы, азота, металлов, а также вода, поступающие вместе с сырьем, ухудшают селективность и сокращают срок службы платиновых катализаторов. Поэтому сырье платформинга подвергают гидроочистке и осушке.

Технологическое оформление

На заводах России работают установки риформинга со стационарным и движущимся слоем катализатора. Установки первого типа требуют периодической остановки для регенерации катализатора. Продолжительность работы установки зависит от состава сырья и режима работы и составляет от 2 месяцев до одного года. Это снижает их производительность. Компромиссным решением является строительство установок с резервным реактором, который позволяет периодически регенерировать катализатор, не прерывая работы установки. Однако это увеличивает капитальные затраты и усложняет технологическую схему.

Решением проблемы стала разработка установок с непрерывной регенерацией катализатора. Схема такой установки мощностью по сырью (бензин 85 – 180 °С) 1 млн. т в год приведена на *рис. 20* (катализатор – биметаллический, шариковый).

Сырье *I*, смешиваясь с циркулирующим водородсодержащим газом *IV*, нагреваясь в теплообменнике *4* и печи *5*, поступает в верхнюю секцию реактора *2*. Переменный диаметр реактора позволяет неравномерно распределять катализатор между секциями в соответствии с протекающими реакциями. Продукты из нижней части реактора *2* проходят теплообменники *4* и направляются на первое разделение жидкой и газовой фаз, которое происходит в газовом сепараторе низкого давления *8* (при 1 МПа). Газ из этого газового сепаратора компримируют компрессором *6* до давления 1,5 МПа, вновь смешивают с жидкой фазой, подаваемой из газового сепаратора *8* с помощью насоса *3*, и разделяют смесь в газовом сепараторе высокого давления *7*. Подобное решение узла сепарации, вызванное низким давлением в реакционной зоне, снижает унос бензина с водородсодержащим газом и повышает содержание в нем водорода. В колонне *9* осуществляют стабилизацию катализата при давлении 0,8 – 0,9 МПа. Из верхней части колонны уходят углеводородный газ *VII* и головная фракция *VIII*, которые передаются на газофракционирующую установку, а стабильный катализат

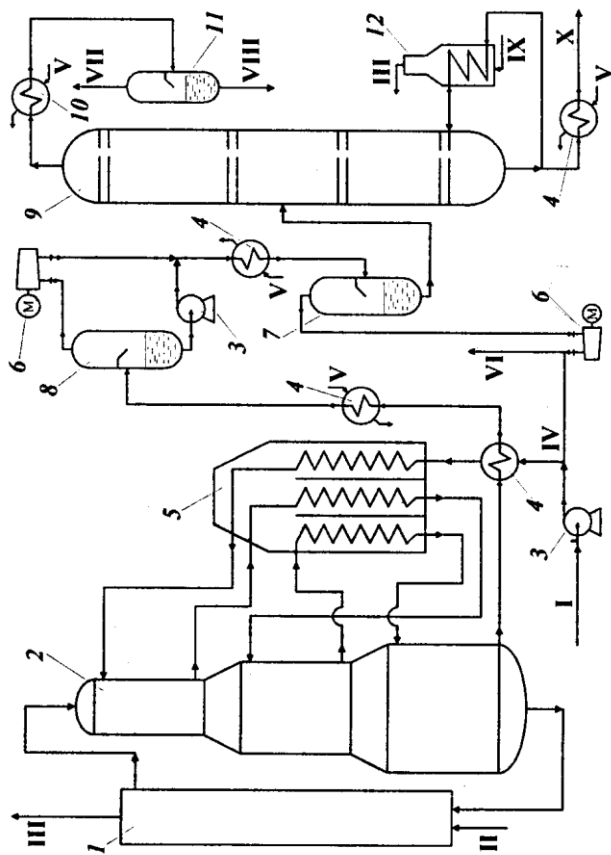


Рис. 20. Схема установки риформинга с движущимся слоем катализатора: 1 - секция регенерации; 2 - реактор; 3 - насос; 4 - теплообменник; 5 - многосекционная печь; 6 - компрессор; 7 - газосепаратор высокого давления; 8 - газо-сепаратор низкого давления; 9 - колонна стабилизации; 10 - холодильник; 11 - сепаратор; 12 - трубчатая печь; I - сырье; II - воздух; III - дымовые газы; IV - циркулирующий газ; V - вода; VI - водород заводским потребителям; VII - газообразные углеводороды; VIII - нестабильная головная фракция; IX - топливный газ; X - стабильный катализат

отбирается снизу колонны.

Регенератор катализатора *I* представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны.

В средней зоне при содержании кислорода 10 – 20 % об. и подаче хлорорганических соединений происходит окислительное хлорирование катализатора. В третьей нижней зоне катализатор дополнительно прокачивают в токе сухого воздуха.

Следует отметить, что в связи с ужесточением норм по содержанию ароматических углеводородов в моторных топливах установки риформинга переориентируются на производство сырья для нефтехимической промышленности.

Основное оборудование

Реактор каталитического риформинга и периодической регенерацией катализатора представляют собой цилиндрические вертикальные аппараты с эллиптическими или полушаровыми днищами. Внутренний диаметр аппаратов составляет $D = 2600 - 4500$ мм, высота слоя катализатора обычно равна (1-3) D .

Реакторы каталитического риформинга в режиме реакции работают в жестком режиме: давление до 5 МПа, температура – до 550 °С, поэтому аппараты изготавливают в двух исполнениях: с холодным корпусом, теплоизолированным изнутри слоем торкрет-бетона (в этом случае температура стенки корпуса 150 – 200 °С, а расчетную температуру стенки принимают 350 °С); с горячим корпусом, изолированным снаружи, в этом случае рабочая и расчетная температура стенки равна температуре процесса.

Корпуса изготавливают из низколегированной стали 12ХМ или из двухслойной стали 12ХМ + 08Х18Н10Т. При наличии внутренней изоляции иногда применяют стали 16ГС и 20К, но при этом рабочая температура стенок не должна превышать 230 °С. Внутренние устройства изготавливают из легированной стали 12Х18Н10Т.

По способу распределения и направлению движения сырья реакторы разделяются на два типа: с радиальным и аксиальным движением сырья.

Реакторы с радиальным движением применяют в тех случаях, когда среда находится только либо в жидком, либо в парогазовом состоянии. Такие реакторы применялись на установках раннего поколения. В реакторах с радиальным движением сырья обеспечиваются меньшие потери напора и соответственно меньшее рабочее давление в аппарате, поэтому уменьшаются затраты энергии на подачу сырья. В современных высокопроизводительных установках применяют только адиабатические шахтные реакторы с радиальным движением потоков от периферии к центру.

Реактор каталитического риформинга с радиальным движением сырья (рис. 21) имеет корпус 3, выполненный с эллиптическими днищами и изолированный изнутри слоем торкретбетона толщиной 100 мм. По периферии реактора размещены 60 вертикальных коробов 4, стенки которых, обращенные к катализатору, перфорированы.

По оси аппарата установлен сборник вывода продуктов реакции 5, выполненный в виде перфорированной трубы. На трубе снаружи укреплен слой крупной и мелкой сеток, предотвращающий унос катализатора в сборную трубу. Сырье вводится сверху через распределитель 2, поступает в перфорированные короба, а затем, пройдя в радиальном направлении через слой катализатора, собирается в сборнике 5 и выводится через штуцер 7 снизу аппарата.

Осмотр и монтаж внутренних устройств аппарата и загрузку катализатора выполняют через верхний штуцер ввода сырья 1 диаметром 800 мм.

В верхней части слоя катализатора имеется цилиндрический стакан 10, который при оседании слоя катализатора во время эксплуатации аппарата остается погруженным в слой катализатора и предотвращает проход среды над слоем катализатора. Для выгрузки катализатора при его смене на нижнем днище предусмотрен наклонный штуцер 6.

Для контроля за температурой внутри реактора установлены три многозонные термопары 11. Предусмотрен контроль за температурой стенки корпуса снаружи термопарами, для чего к корпусу приварены муфты 9.

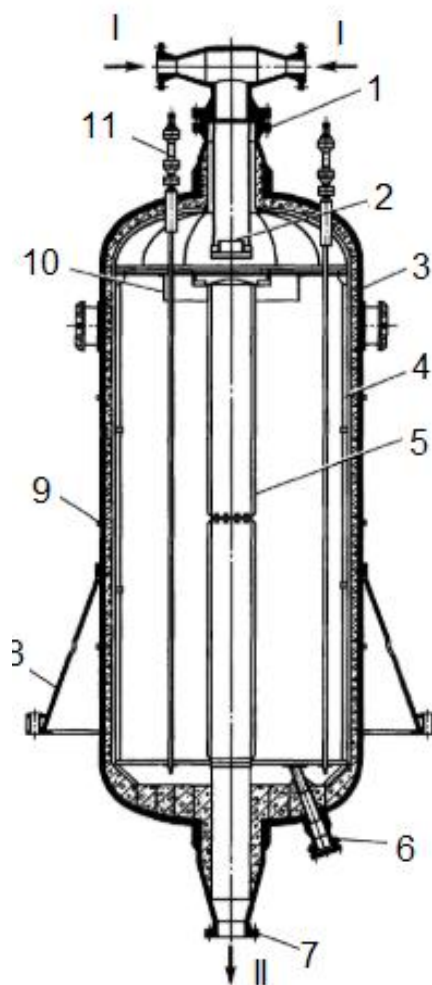


Рис. 21. Схема реактора каталитического риформинга с радиальной подачей сырья: 1 - штуцер ввода сырья; 2 - распределитель сырья; 3 - корпус; 4 - коробка; 5 - сборник продуктов реакции; 6 - штуцер выгрузки катализатора; 7 - штуцер вывода продуктов реакции; 8 - опора; 9 - муфта для термомпары; 10 - цилиндрический стакан; 11 - многозонная термомпар; I - сырье; II - продукты реакции

2.3. Гидрогенизационные процессы

Гидрогенизационные процессы нашли широкое применение в нефтепереработке и нефтехимии. Они используются для получения стабильных высокооктановых бензинов, улучшения качества дизельных и котельных топлив, а также смазочных масел. В нефтехимической промышленности с помощью реакций гидрирования получают циклогексан и его производные, многие амины, спирты и ряд других мономеров.

Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке развиваются в двух направлениях: гидроочистки нефтяных фракций и деструктивного гидрирования тяжелых дистиллятов и нефтяных остатков (гидрокрекинг, гидродеалкилирование).

При гидроочистке происходят деструкция гетероатомных соединений, содержащихся в сырье, и насыщение водородом продуктов разложения с выделением сероводорода, аммиака и воды. Гидрокрекинг приводит к расщеплению компонентов сырья с одновременным насыщением образующихся осколков водородом. Гидродеалкилирование – это процесс отщепления боковых цепей в алкилзамещенных аренах с образованием незамещенных аренов и алканов.

Гидрогенизационные процессы развиваются в двух основных направлениях:

- 1) безостаточная деструктивная переработка нефтяного сырья с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы (гидрокрекинг);
- 2) глубокая очистка различных нефтяных фракций от непредельных и сернистых соединений (гидроочистка).

2.3.1. Гидрокрекинг нефтяного сырья

Гидрокрекинг – процесс более позднего поколения, чем каталитический крекинг и каталитический риформинг, поэтому он более эффективно осуществляет те же задачи, что и эти два процесса. Гидрокрекинг позволяет увеличить выход компонентов бензина обычно за счет превращения сырья типа газойля. Качество компонентов бензина, которое при этом достигается, недостижимо при повторном прохождении газойля через процесс крекинга, в котором он был получен. Гидрокрекинг также позволяет превращать тяжелый газойль в легкие дистилляты (реактивное и дизельное топливо). И, вероятно, самое важное то, что при гидрокрекинге не образуется никакого тяжелого неперегоняющегося остатка (кокса, пека или кубового остатка), а только легко кипящие фракции.

Условия проведения процесса:

1. Основным сырьем промышленных установок являются тяжелые вакуумные газойли сернистых нефтей и соответствующие по фракционному составу дистилляты вторичного происхождения, газойли коксования и каталитического крекинга. Сырье с высоким содержанием серы или азота подвергается двухступенчатому гидрокрекингу.

2. Оптимальный интервал температур для процессов гидрокрекинга составляет 360 – 440 °С с постепенным их повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности катализатора. При более низкой температуре реакции крекинга протекают с малой скоростью, но при этом более благоприятен химический состав продуктов: большее содержание нафтенов и соотношение изопарафин: н-парафин. Чрезмерное повышение температуры ограничивается термодинамическими факторами (реакциями гидрирования полициклической ароматики) и усилением роли реакций газо- и коксообразования.

3. Установлено, что лимитирующей стадией суммарного процесса гидрокрекинга является гидрирование ненасыщенных соединений сырья, особенно полициклических ароматических углеводородов. Поэтому катализаторы глубокого гидрокрекинга должны обладать, кроме высокой кислотной активности, достаточной гидрирующей активностью.

4. Большинство промышленных установок гидрокрекинга работает под давлением 15 – 17 МПа. Для гидрокрекинга нефтяных остатков с использованием относительно дорогостоящих катализаторов применяют давление 20 МПа. Гидрокрекинг прямогонных легких газойлей с низким содержанием азота можно проводить при относительно низких давлениях – около 7 МПа.

5. Объемная скорость подачи сырья при гидрокрекинге вследствие предпочтительности проведения процесса при минимальных температурах обычно низка (0,2 – 0,5 ч⁻¹). При ведении процесса в режиме мягкого гидрокрекинга она выше и достигает до 1 ч⁻¹. Для повышения конверсии сырья используют рециркуляцию фракций, выкипающих выше целевого продукта.

б. Кратность циркуляции водородсодержащего газа по отношению к перерабатываемому сырью колеблется, в зависимости от назначения процесса, в пределах $800 - 2000 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

Технологическое оформление

Для получения максимального выхода бензина в большинстве случаев используют двухступенчатый процесс с удалением сернистых и азотистых соединений на первой ступени гидрокрекинга. Давление в реакторах обеих ступеней $10 - 15 \text{ МПа}$, температура $370 - 420 \text{ }^\circ\text{C}$, кратность циркуляции водорода 1000 м^3 на 1 м^3 сырья. Принципиальная схема установки представлена на *рис. 22*.

Сырье *I* насосом *2* подают в первую ступень установки через теплообменник *4*, смешав его предварительно с циркулирующим водородсодержащим газом *V*, подаваемым из сепаратора высокого давления *7*, и со свежим водородом *II* от компрессора *1*. Пройдя через печь *3*, смесь паров сырья и водородсодержащего газа поступает в реактор *5*. В нем несколькими слоями размещен сероустойчивый катализатор типа АНМ (алюмоникельмолибденовый) или АКМ (алюмокобальтмолибденовый). Для снижения температуры реакционной смеси в пространства между слоями катализатора вводят холодный циркулирующий газ *V*. Для лучшего смешения паров и газа перед каждым слоем катализатора поток равномерно распределяют по сечению реактора. Объем отдельного слоя катализатора рассчитан на повышение в нем температуры на $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Реакционная смесь, выйдя снизу из реактора *5*, проходит теплообменник *4*, воздушный холодильник *6*, после чего конденсат и водородсодержащий газ *V* разделяются в сепараторе высокого давления *7*. Так как давление в этом сепараторе высокое (примерно 14 МПа), образовавшиеся сероводород, аммиак и углеводородные газы в основном остаются растворенными в жидких продуктах реакции. В следующем

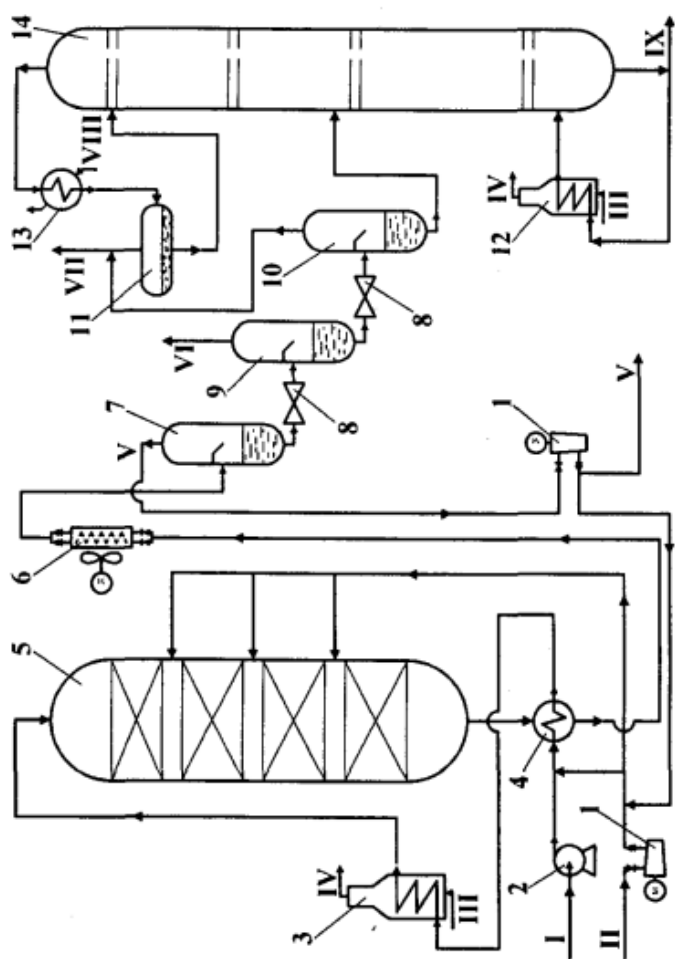


Рис. 22. Схема первой ступени двухступенчатой установки гидрокрекинга дистиллятного сырья:

1 - компрессор; 2 - насос; 3, 12 - печи; 4 - теплообменник; 5 - реактор гидрокрекинга; 6 - аппарат воздушного охлаждения; 7 - сепаратор высокого давления; 8 - дроссельный вентиль; 9 - сепаратор среднего давления; 10 - сепаратор низкого давления; 11 - сепаратор; 13 - холодильник; 14 - стабилизаторная колонна; I - сырье; II - водород; III - топливный газ; IV - дымовые газы; V - циркуляционный газ; VI - фракция $C_2 - C_3$ на очистку; VII - фракция $C_4 - C_5$; VIII - вода; IX - жидкие продукты на вторую ступень

сепараторе среднего давления 9, куда поступает продуктовая смесь, давление около 7 МПа, а в последнем сепараторе низкого давления 10 - 0,2 МПа. В результате падения давления от продуктов реакции отделяются сероводород, аммиак и все утяжеляющиеся (от C₂ к C₄) газообразные углеводороды VI и VII, которые очищают раствором моноэтаноламина.

Жидкая смесь продуктов реакции из сепаратора 10 поступает в колонну стабилизации 14. Из верхней части колонны через холодильник 13 и сепаратор 11 уходят газы стабилизации. Жидкая фаза из стабилизатора используется в качестве орошения в колонне. Из нижней части колонны жидкие продукты гидрокрекинга IX подаются на вторую ступень гидрокрекинга, технологическая схема которой аналогична схеме первой ступени.

Основное оборудование

Реакционные аппараты (рис. 23) для гидрокрекинга конструируют с учетом высокого давления, а также коррозии. Особенно значительная коррозия наблюдается при гидрокрекинге высокосернистого остаточного сырья: гидрокрекинг сопровождается не только водородной, но и сульфидной коррозией.

Высоколегированные стали, стойкие к водородной и сульфидной коррозии, очень дороги. Поэтому для изготовления реактора в качестве основного материала применяют низколегированную сталь с небольшим содержанием хрома (1 мас. %) и молибдена (0,5 мас. %). Эту сталь используют в двухслойном листовом металле со слоем из нержавеющей стали.

Катализатор загружается через загрузочные патрубки на верхнем днище реактора гидрокрекинга. На верхнем днище корзины устанавливаются форсунки для подачи газа под давлением от 0,2 до 0,4 МПа для равномерного рассеивания и плотной загрузки катализатора по всему сечению корзины.

Прохождение сырья и водородсодержащего газа с радиальным потоком через слой катализатора, длина которого в несколько раз меньше, чем длина слоя с осевым потоком, сократит величину гидравлического сопротивления также в

несколько раз по сравнению с прохождением сырья и водородсодержащего газа с осевым потоком.

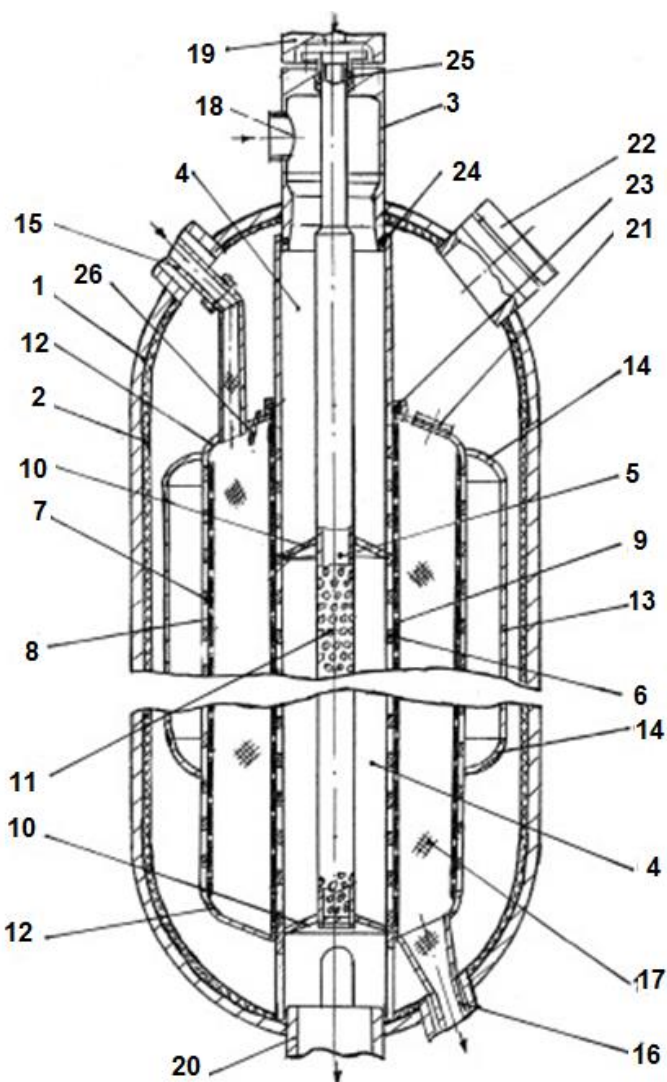


Рис. 23. Реактор гидрокрекинга: 1 - корпус; 2 - внутренняя теплоизоляция; 3 - входное устройство; 4 - полость входа сырья; 5 - полость входа водородсодержащего газа; 6 - внутренняя перфорированная обечайка; 7 - наружная перфорированная обечайка; 8, 9 - фильтровальные сетки; 10 - усеченные конусы; 11 - отверстия в полости 5; 12 - днища, соединяющие перфорированные обечайки 6 и 7; 13 - наружная неперфорированная обечайка с днищами 14; 15 - патрубки загрузки катализатора; 16, 17 - патрубки выгрузки катализатора; 18 - патрубок входа сырья; 19 - патрубок входа водородсодержащего газа; 20 - патрубок выхода продукта; 21, 22 - люки-лазы; 23, 24, 25 - подвижные соединения; 26 - форсунки

Кроме того, за счет увеличения поверхности контакта сырья с катализатором при одной и той же производительности можно уменьшить габаритные размеры реактора гидрокрекинга.

Конструкция реактора гидрокрекинга позволяет снизить гидравлическое сопротивление потокам сырья и водородсодержащего газа, увеличить поверхность их контакта с катализатором, применить механизированную загрузку и выгрузку катализатора без разрушения гранул катализатора и без его потери, повысить монтажную готовность реактора гидрокрекинга.

2.3.2. Гидроочистка дистиллятов

Гидроочистка – процесс химического превращения веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре.

Гидроочистка нефтяных фракций направлена на снижение содержания сернистых соединений в товарных нефтепродуктах.

Побочно происходит насыщение непредельных углеводородов, снижение содержания смол, кислородсодержащих соединений, а также гидрокрекинг молекул углеводородов.

Условия проведения процесса:

1. Гидроочистке подвергаются следующие фракции нефти: бензиновые фракции (прямогонные и каталитического крекинга); керосиновые фракции; дизельное топливо; вакуумный газойль; фракции масел. Процесс одноступенчатый, проходящий в наиболее мягких, по сравнению с гидрокрекингом и деструктивной гидрогенизацией, условиях.

2. Процесс протекает при 350 – 430 °С, 3,0 – 6,0 МПа, объемной скорости 3 - 10 ч⁻¹ с применением катализатора (обычно алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый).

3. Наибольшее применение гидроочистка имеет для обессеривания сырья каталитического риформинга, а также для получения реактивного и малосернистого дизельного топлива из сернистых и высокосернистых нефтей.

При гидроочистке происходит частичная деструкция в основном сероорганических и частично кислород- и азотсодержащих соединений.

4. Продукты разложения насыщаются водородом с образованием сероводорода, воды, аммиака и предельных или ароматических углеводородов. Удаление гетероатомов происходит в результате разрыва связей C–S, C–N и C–O и насыщения образующихся фрагментов водородом. При этом сера, азот и кислород выделяются соответственно в виде H_2S , NH_3 и H_2O . Алкены присоединяют водород по двойной связи. Полициклические ароматические углеводороды частично гидрируются.

Технологическое оформление

На *рис. 24* представлена технологическая схема типичной установки для гидроочистки топлив. Сырьем служат прямогонные фракции с содержанием серы до 2,4 мас. %, полученные из высокосернистых нефтей, а также смеси прямогонных фракций и соответствующих дистиллятов вторичного происхождения. Установка имеет два блока, позволяющих перерабатывать два вида сырья отдельно, но имеющих некоторые общие элементы, в частности, узел регенерации моноэтаноламина, используемого для очистки циркулирующего газа от сероводорода. Сырье *I* насосом *2* подают через теплообменник *б* в трубчатую печь *3*. В линию насоса врезана линия водородсодержащего газа *II* от компрессора *1*. Нагретая до температуры 360 – 380 °С смесь сырья и циркулирующего газа проходит последовательно два реактора *4* и *5*. Реакторы заполнены катализатором (АНМ или АКМ). Предусмотрена возможность съема избыточного тепла реакции путем подачи в реакторы части холодного водородсодержащего газа *II*. Продукты реакции в виде парогазовой смеси выходят из реактора *5*, отдают часть тепла газосырьевой смеси, проходя через межтрубное пространство теплообменника *б*, охлаждаются в воздушном холодильнике *7*. Смесь поступает в сепаратор *8* высокого давления, где от продуктов реакции отделяется водородсодержащий газ *V*, обогащенный сероводородом.

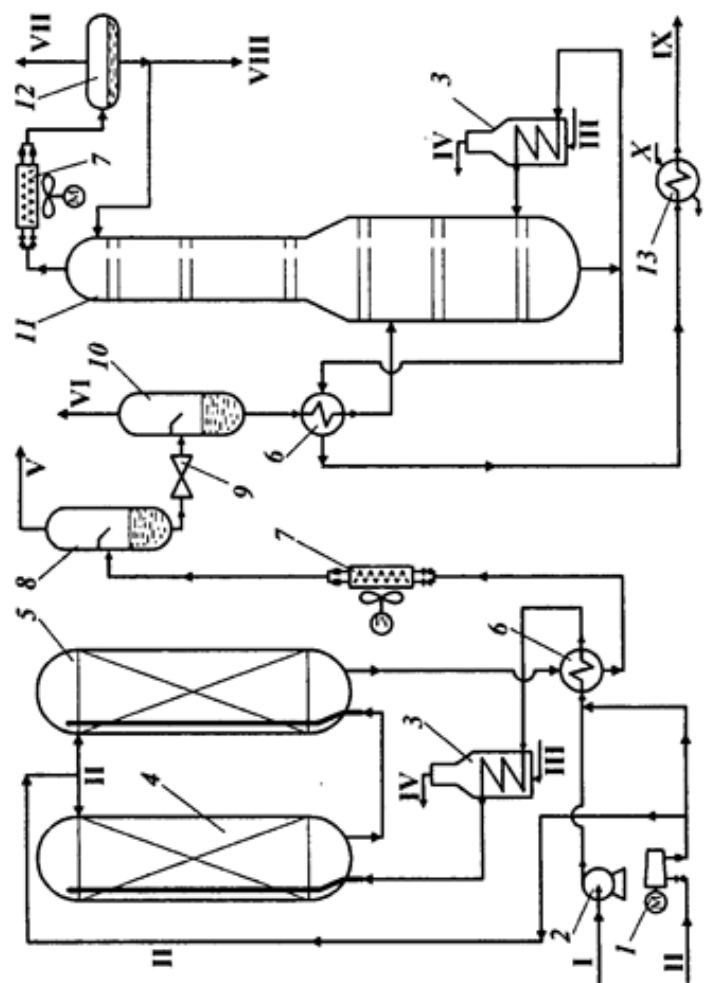


Рис. 24. Технологическая схема установки гидроочистки топлива: 1 - компрессор; 2 - насос; 3 - печь; 4, 5 - реакторы; 6 - теплообменник; 7 - аппарат воздушного охлаждения; 8 - сепаратор высокого давления; 9 - дроссельный вентиль; 10 - сепаратор низкого давления; 11 - стабилизационная колонна; 12 - сепаратор; 13 - холодильник; I - сырье; II - свежий водородсодержащий газ; III - топливный газ; IV - дымовые газы; V - водородсодержащий газ на очистку; VI - углеводородный газ; VII - газ стабилизации; VIII - бензин; IX - дизельное топливо; X - вода

Затем смесь из 8 попадает в сепаратор низкого давления 10, где вновь происходит выделение сероводорода и части углеводородных газов VI.

Газы из сепараторов 8 и 10 уходят сверху и направляются на очистку моноэтаноламином и выделение сероводорода. В очищенный водородсодержащий газ добавляют водород для восполнения его расхода на гидроочистку.

В продуктовой смеси, выходящей снизу из сепаратора 10, помимо целевой фракции дизельного топлива, содержится некоторое количество легких продуктов – тяжелые газовые компоненты и бензиновые фракции VIII. Чтобы отделить эти фракции, жидкие продукты направляют через теплообменник 6 в стабилизационную колонну 11. Отпаривание легких фракций проводят, возвращая часть дизельного топлива из колонны 11 в печь III. Балансовое количество гидроочищенного дизельного топлива IX проходит теплообменник 13 и уходит с установки. Углеводородные газы VII направляются на газофракционирующую установку.

Основное оборудование

Реактор очистки дизельного топлива с аксиальным движением сырья установки производительностью 2 млн. тонн в год представлен на *рис. 25*.

Корпус 3 аппарата выполнен в виде толстостенной цилиндрической обечайки с диаметром 3560 мм толщиной стенки 120 мм и общей высотой около 12 м и закрыт с торцов полушаровыми днищами и крышкой. Корпус и крышки аппарата изготовлены из двухслойной стали 12ХМ + 08Х18Н10Т и имеют внешнюю изоляцию. Внутренние устройства изготовлены из стали высоколегированной жаропрочной 12Х18Н10Т.

В реакторе размещены два слоя катализатора: верхний слой высотой 2,6 м, нижний слой высотой 4,7 м. Сырье проходит через реактор в направлении сверху вниз. Каждый слой катализатора защищен от динамического воздействия потока среды сверху и снизу слоями фарфоровых шаров, имеющих более крупные размеры, чем частицы катализатора.

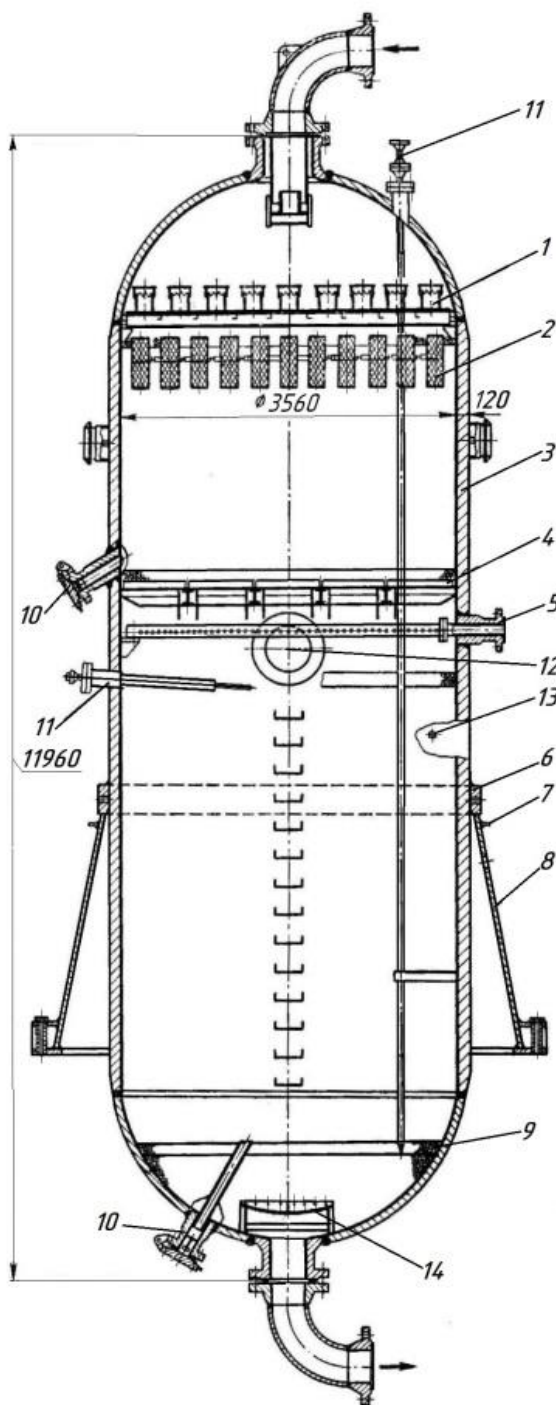


Рис. 25. Реактор гидроочистки дизельного топлива: 1 - патрубки распределителей; 2 - фильтрующие корзины; 3 - корпус; 4 - колосниковая решетка; 5 - коллектор холодного газа; 6 - опорное кольцо; 7 - кольцо жесткости; 8 - опора коническая; 9 - слой фарфоровых шаров; 10 - штуцера выгрузки катализатора; 11 - многозонная термопара; 12 - люк; 13 - бобышки для наружных термопар, 14 – штуцер для термопары

В верхней части реактора установлена распределительная тарелка с патрубками *1*, под которой размещено фильтрующее устройство, состоящее из цилиндрических корзин *2*, проходящих через слой фарфоровых шаров и погруженных в слой катализатора. Корзины сварены из металлических прутков и обтянуты сбоку и снизу сеткой. Сверху корзины открыты и свободно пропускают сырье через стенки и днище с сеткой поток сырья, препятствуя попаданию продуктов коррозии и механических примесей в слой катализатора.

Верхний слой катализатора поддерживается многосекционной колосниковой решеткой *4*, на которую уложены два слоя сетки и слой фарфоровых шаров. Секции решеток опираются на двутавровые балки. В пространстве между верхним и нижним слоями катализатора находится перфорированный коллектор *5* для ввода холодного водородсодержащего газа для регулирования температуры процесса.

В нижней части реактора размещен слой фарфоровых шаров *9*, служащих опорой для нижнего слоя катализатора, обеспечивающей равномерный вывод продуктов реакции из аппарата. Над штуцером вывода продукта установлен сборник *14*. Он состоит из обечайки, имеющей прорези, и перфорированной вогнутой решетки, которые обтянуты сеткой для исключения уноса частиц катализатора.

В верхнем днище имеются три штуцера для установки многозонных термопар *11*, контролирующих температурное поле по высоте слоя катализатора; кроме того, предусмотрена наклонная термопара *11* в средней части реактора и наружные бобышки *13* для установки термопар на наружной стенке реактора.

Загрузка катализатора на верхний слой производится через верхний штуцер реактора, на нижний слой – через люк в корпусе. Выгрузка катализатора из верхнего слоя осуществляется через наклонный штуцер *10* в стенке аппарата, из нижнего слоя – через дренажную трубу и штуцер *10* в нижнем днище.

В стенке между верхним и нижним слоями катализатора установлен люк *12* диаметром 700 мм для монтажа и осмотра внутренних устройств, в

нижней части имеются приварные скобы для удобства обслуживания при ремонте.

Аппарат установлен на конической опоре 8, которая имеет кольцо жесткости 7 в верхней части для обеспечения ее прочности и устойчивости на фундаменте. В опорном кольце 6, приваренном к корпусу аппарата, выполнены сигнальные отверстия для контроля перекрываемого кольцом участка продольного сварного шва. Коническую опору часто не приваривают к опорному кольцу 6 корпуса аппарата, что позволяет более надежно компенсировать разность температурных деформаций корпуса и опоры. На опоре выполнены 3 – 4 отверстия, предназначенные для вентиляции замкнутого объема под опорой.

В настоящее время в России функционируют около 35 крупных НПЗ с объемами переработки более 1 млн т в год и значительное количество малых НПЗ (МНПЗ). По общей мощности российская нефтеперерабатывающая промышленность занимает третье место в мире, уступая США и Китаю. Однако технологический уровень развития нефтепереработки в России в целом отстает от уровня развитых стран, о чем свидетельствуют низкая глубина переработки нефти и высокая доля выхода темных нефтепродуктов. В 2015 -2019 гг. произошел перелом ранее существовавшей ярко выраженной тенденции, связанной с наращиванием объема первичной переработки нефти и доли темных нефтепродуктов в его структуре.

Увеличение объема производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и улучшение качества – основные задачи, поставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью в настоящее время. Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потребовало изменения технологии переработки нефти. Большое значение приобрели вторичные и, особенно, каталитические процессы. Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения

таких процессов, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация, а в некоторых случаях – гидрокрекинг, которые были рассмотрены в данном пособии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Токмаков, Е.А. Анализ развития нефтедобывающей промышленности России / Е.А. Токмаков // Молодой ученый. — 2016. — №17. — С. 482-485.
2. Селиверстов, А.С. Нефтяная промышленность России: состояние и проблемы / А.С. Селиверстов, Д.Е. Митрофанов, А.А. Буцкая и др. // Молодой ученый. — 2017. — №6. — С. 295-297.
3. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов.- Уфа: Гилем, 2002. - 672 с.
4. Бардик, Д.Л. Нефтехимия / Д.Л. Бардик, У.Л. Леффлер; пер. с англ. — М.: ЗАО «Олимп—Бизнес», 2001. — 416 с
5. Костин, А.А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов / А.А. Костин. — М.: Ломоносовъ, 2013. — 176 с.
6. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа: учебное пособие / В.Д. Рябов.— М.: ИД «ФОРУМ», 2009. – 336 с.
7. Эрих, В.Н. Химия и технология нефти и газа / В.Н. Эрих. – Л.: Химия, 1977.- 424 с.
8. Вержичинская, С.В. Химия и технология нефти и газа: учебное пособие / С.В. Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.А. Сеницын. - М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 400 с.
9. Потехин, В.И. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник для вузов / В.И. Потехин, В.В. Потехин.— СПб.:Химиздат, 2005.-912 с.
10. Леффлер, У.Л. Переработка нефти / У.Л. Леффлер. - М.:ЗАО «Олимп-Бизнес», 2007.- 227 с.
11. Тимофеев, В.С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие / В.С. Тимофеев, Л.А. Серафимов. -2-е изд., перераб. - М.: Высшая школа, 2003. - 535 с.

12. Коржубаев, А.Г. Проблемы и перспективы переработки нефти в России / А.Г. Коржубаев, И.А. Соколова, И.В. Филимонова // Мир нефтепродуктов - 2011 - №8 - с.3-7.
13. Коржубаев, А.Г. На пути к высоким переделам / А.Г. Коржубаев, Л.В. Эдер. // Нефть России. - 2011. - N 8 - С.50-55.
14. <https://oilgasnews.ru/news/72-vtorichnaya-pererabotka-nefti> (дата обращения: 16.06.2019).
15. Галкин, В.В. Комплексный анализ эффективности схем переработки нефти в зависимости от мощности НПЗ в условиях изменения законодательства РФ: (без схем глубокой переработки) / В.В. Галкин, В.А. Махиянов, М.И. Левинбук // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2013. - № 2. - С. 3-10.
16. Бушуев, В.В. Нефтяная промышленность России - сценарии сбалансированного развития / В.В. Бушуев, В.А. Крюков, В.В. Саенко др - М.: ГУ ИЭС, 2010. - 160 с.
17. Андреев, А.Ф. Основы проектного анализа в нефтяной и газовой промышленности / А.Ф. Андреев, В.Ф. Дунаев, В.Д. Зубарева и др. - М., 1997. - 341 с.
18. Колчин, С. Тенденции ценообразования на мировом рынке нефти и газа в 90-е годы и начале нового тысячелетия / С. Колчин // ТЭК России. Нефтегазодобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность. - 2001. - №3.-С. 18-24.
19. <https://www.neftegaz-expo.ru/ru/ui/17145/> (дата обращения: 17.05.2019).
20. Ахмадова, Х.Х. Термический крекинг в отечественной нефтепереработке – этапы становления / Х.Х. Ахмадова, А.М. Сыркин, Э Идрисова // Технические науки - от теории к практике: сб. ст. по матер. VII междунар. науч.-практ. конф. Часть II. – Новосибирск: СибАК, 2012.
21. Таранова, Л.В. Оборудование подготовки и переработки нефти и газа / Л. В. Таранова, А. Г. Мозырев. — Тюмень : ТюмГНГУ, 2014. — 236 с.

22. Владимиров, А.И. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. / А.И. Владимиров, Ю.К. Молоканов, А.И. Скобло и др. Издание: Недр, Москва, 2000 г. - 677 стр.
23. Трубчатые печи: Каталог / Сост. А. А. Казеннов, Г. В. Филатов, Ю. Д. Ханин, В.И. Мешков. – Изд. 5-е., исправ. и доп. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1998. – 29 с.
24. Ентус, Н.Р. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности / Н.Р. Ентус, В.В. - М.: Химия, 2010. – 304 с.
25. Адельсон, С.В. Технологический расчет и конструктивное оформление нефтезаводских печей / С.В. Адельсон. - Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. – Москва, 1952. – 122с.
26. <https://minenergo.gov.ru/activity/statistic> (дата обращения: 07.08.2019).
27. Зайлалова, В.Р. «Химия нефти и газа»: учебное пособие / В.Р. Зайлалова. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2014. –132 с.
28. Зарифьянова, М.З. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти : учебное пособие / Зарифьянова М.З., Пучкова Т.Л., Шарифуллин А.В. - М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2015. – 156 с.
29. <http://nouprom-npz.ru/poleznye-svedeniya-o-mini-npz/glubokaja-pererabotka-nefti-na-mini-npz/> (дата обращения: 17.05.2019).
30. Курочкин, А.К. Высокие технологии на малых НПЗ / А.К. Курочкин, А.В. Курочкин // Нефть и капитал. – 2007. – № 12. –С. 80-84.
31. Капустин, В.М. Технология переработки нефти: в 2 т. Т. 2. Деструктивные процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев. – М.: КолосС, 2008. – 334 с.
32. Корзун, Н.В. Термические процессы переработки нефти: учебное пособие / Н.В. Корзун, Р.З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 96 с.

33. Закиров, М.А. Машины и аппараты нефтегазопереработки. Часть 2 : учебное пособие / М.А. Закиров, Э.В. Осипов. – Нижнекамск : НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ». 2016. – 155 с.
34. <http://www.ngfr.ru/ngd.html?neft21> (дата обращения: 16.06.2019).
35. Заботин, Л.И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти : учебное пособие / Л.И. Заботин. — Самара: "СамГТУ", 2014. — 332 с.
36. Дуплякин, В.К. Современные проблемы российской нефтепереработки и отдельные задачи ее развития / В.К. Дуплякин // Рос. хим. журнал. -2007. -Т. № 4. - С. 11-22.
37. Левинбук, М.И. О некоторых стратегических проблемах развития российского нефтегазового комплекса / М.И. Левинбук. С.Д. Нетесанов. А.А. Лебедев и др // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: материалы конференции. - СПб. - 2006. - С. 11-23.
38. <https://petrodigest.ru/info/refining/secondary> (дата обращения: 16.06.2019).
39. http://lib.ieie.su/docs/2010/Oil%20Industry_Energy%202010.pdf (дата обращения: 16.06.2019).
40. <https://neftok.ru/pererabotka/vtorichnaya-pererabotka-nefti.html> (дата обращения: 23.06.2019).

Учебное издание

Румянцева Таисия Андреевна, Галанин Николай Евгеньевич

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Учебное пособие

Под редакцией Е.А. Даниловой

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 08.11.2019. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л 6,28 . Уч. изд. л. 6,97. Тираж 50 экз. Заказ _____.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
редакционно-издательского центра ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7