

Ахметов Сафа Ахметович – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, заслуженный деятель науки Республики Башкортостан. Специалист в области теории и технологии глубокой переработки нефтяного сырья, химической кинетики, моделирования и оптимизации химико-технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Автор более 250 научных публикаций, в т.ч. более 50 авторских свидетельств, а также монографий и учебников.



С.А. АХМЕТОВ

ТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

*Допущено Министерством образования
Российской Федерации в качестве
учебного пособия для студентов высших
учебных заведений, обучающихся
по специальности «Химическая
технология природных энергоносителей и
углеродных материалов»*

**Издательство «Гилем»
Уфа – 2002**

УДК 665.63(675.8)

ББК 35.514

A11

Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа:
Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.

ISBN 5-7501-0296-3

В книге рассмотрены: современное состояние развития топливно-энергетического комплекса мира и России; современные представления о происхождении горючих ископаемых; основы химии нефти и нефтепродуктов; основы химмотологии топлив и масел; теоретические основы и технология физико-химических процессов, применяемых на современных нефтеперерабатывающих заводах; современное состояние и актуальные проблемы нефтепереработки.

Для студентов вузов, инженерно-технических и научных работников нефтеперерабатывающей отрасли топливно-энергетического комплекса.

Рецензенты:

кафедра химии и технологии нефти ТюмГНГУ
(зав. кафедрой, д-р техн. наук, профессор Р.З.Магарил),
д-р техн. наук, профессор Э.Г.Теляшев

ISBN 5-7501-0296-3

© Ахметов С.А., 2002

© Издательство «Гилем», 2002

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	11
Глава 1. Современное состояние топливно-энергетического комплекса мира и России	
1.1. Значение горючих ископаемых в мировой экономике	13
1.2. География месторождений и запасы горючих ископаемых в мире	16
1.2.1. Ресурсы и месторождения нефти	18
1.2.2. Ресурсы и месторождения природного газа	21
1.2.3. Ресурсы и месторождения углей	22
1.2.4. Ресурсы горючих сланцев, тяжелых нефтей и битумов	23
1.3. Динамика и география добычи горючих ископаемых в мире	23
1.3.1. Добыча нефти	23
1.3.2. Добыча природного газа	26
1.3.3. Добыча угля	27
1.4. Топливо-энергетический баланс мира, развитых капиталистических стран и бывшего СССР	27
1.5. Краткие сведения о геологии, добыче и транспортировании нефти, газа и других горючих ископаемых	30
1.5.1. Геолого-поисковые работы на нефть, газ и твердые горючие ископаемые	30
1.5.2. Бурение нефтяных скважин	32
1.5.3. Методы разработки месторождений горючих ископаемых ...	34
1.5.4. Транспортирование нефти, газа и других горючих ископаемых ...	37
1.6. Краткий исторический обзор развития топливной промышленности	39
1.6.1. Развитие нефтяной и газовой промышленности	39
1.6.2. Развитие угольной промышленности	41
1.6.3. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности	42
Вопросы	46
Глава 2. Современные представления о происхождении горючих ископаемых	
2.1. Основы геохимии	48
2.2. Основы биогеохимии	54

2.3. Основные положения теорий органического происхождения твердых горючих ископаемых	57
2.4. Современные представления о происхождении нефти	60
2.5. Основные положения современной органической теории происхождения нефти	65
Вопросы	68
Глава 3. Основы химии нефти	69
3.1. Элементный и фракционный состав нефти	70
3.2. Химический состав и распределение групповых углеводородных компонентов по фракциям нефти	71
3.2.1. Парафиновые углеводороды	72
3.2.2. Нафтеновые углеводороды	74
3.2.3. Ароматические углеводороды	76
3.2.4. Гибридные углеводороды	78
3.3. Гетероатомные соединения нефти	78
3.3.1. Серосодержащие соединения	79
3.3.2. Азотсодержащие соединения	84
3.3.3. Кислородсодержащие соединения	85
3.4. Смолисто-асфальтеновые вещества в нефтях и нефтяных остатках	87
3.5. Основные физические свойства нефтей и нефтяных фракций	91
3.5.1. Плотность	91
3.5.2. Средняя температура кипения нефтяной фракции	93
3.5.3. Характеризующий фактор	93
3.5.4. Молярная масса	93
3.5.5. Давление насыщенных паров	94
3.5.6. Температура кипения при нестандартных давлениях	95
3.5.7. Критические и приведенные параметры	96
3.5.8. Фугитивность	97
3.5.9. Вязкость и вязкостно-температурные свойства	97
3.5.10. Тепловые свойства	99
3.5.11. Низкотемпературные свойства	101
3.5.12. Оптические свойства	102
3.6. Классификация нефтей	103
3.6.1. Химическая классификация	104
3.6.2. Технологическая классификация	105
3.7. Производственно-проектная оценка и основные направления переработки нефтей и газоконденсатов	105
3.8. Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов	109
Вопросы	112

Глава 4. Классификация и товарная характеристика нефтепродуктов

4.1. Классификация товарных нефтепродуктов	114
4.2. Основы химмотологии моторных топлив и смазочных масел	116
4.2.1. Химмотология – новая отрасль знаний	116
4.2.2. Классификация и принципы работы тепловых двигателей ..	119
4.3. Химмотологические требования и марки моторных топлив	123
4.3.1. Автомобильные и авиационные бензины	123
4.3.2. Дизельные топлива	136
4.3.3. Реактивные топлива	145
4.4. Основные требования к качеству энергетических топлив и их марки	150
4.4.1. Газотурбинные топлива	150
4.4.2. Котельные топлива	154
4.5. Основные химмотологические требования к нефтяным маслам	156
4.5.1. Моторные масла	160
4.5.2. Трансмиссионные и осевые масла	160
4.5.3. Индустриальные масла	163
4.5.4. Энергетические масла (турбинные, компрессорные, трансформаторные и цилиндровые)	164
4.5.5. Присадки к маслам	167
4.6. Основные эксплуатационные требования к некоторым нетопливным нефтепродуктам	169
4.6.1. Битумы	169
4.6.2. Нефтяной кокс	170
Вопросы	171

Глава 5. Теоретические основы и технология процессов первичной переработки нефти и газов

5.1. Научные основы и технология процессов подготовки нефти и горючих газов к переработке	174
5.1.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах	174
5.1.2. Обессоливание нефтей на НПЗ	170
5.1.3. Подготовка горючих газов к переработке	188
5.2. Теоретические основы процессов перегонки нефти и газов	194
5.2.1. Общие сведения о перегонке и ректификации нефти и газов	194
5.2.2. Особенности нефти как сырья процессов перегонки	199
5.2.3. Способы регулирования температурного режима ректификационных колонн	201
5.2.4. Выбор давления и температурного режима в ректификацион- ной колонне	204
5.2.5. Особенности перегонки с водяным паром	207
5.2.6. Классификация ректификационных колонн и их контактных устройств	208

5.3. Современные промышленные установки перегонки нефти и газов ..	216
5.3.1. Типы промышленных установок ..	216
5.3.2. Блок атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6 ..	218
5.3.3. Блок вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6	222
5.3.4. Блок стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6 ..	225
5.3.5. Особенности технологии вакуумной перегонки мазута по масляному варианту ..	229
5.3.6. Вакуумная (глубоковакуумная) перегонка мазута в насадочных колоннах ..	230
5.3.7. Перекрестноточные насадочные колонны для четкого фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов ..	236
5.3.8. Фракционирование углеводородных газов нефтепереработки ..	242
5.3.9. Вопросы ..	249

Глава 6. Теоретические основы и технология производства смазочных масел

Введение ..	252
6.1. Основные понятия и определения экстракционных процессов ..	253
6.2. Теоретические основы экстракционных процессов очистки масел ..	259
6.2.1. Основы молекулярной теории растворов ..	260
6.2.2. Классификация растворителей ..	263
6.2.3. Растворяющие и избирательные свойства растворителей ..	265
6.3. Технология процесса пропановой деасфальтизации гудрона ..	273
6.3.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процес- сов пропановой деасфальтизации ..	276
6.3.2. Принципиальные технологические схемы установок деасфальтизации пропаном ..	280
6.3.3. Процесс пропановой деасфальтизации с регенерацией растворителя в сверхкритических условиях ..	282
6.4. Технология процессов селективной очистки масляных фракций и деасфальтизатов ..	284
6.4.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процес- сов очистки масел селективными растворителями ..	285
6.4.2. Принципиальные технологические схемы селективной очистки масел ..	293
6.4.3. Отличительные особенности установки селективной очистки масел N-метилпирролидоном ..	297
6.5. Технология процессов депарафинизации рафинатов кристаллизацией ..	298

6.5.1. Основные закономерности застывания и кристаллизации углеводородных компонентов сырья депарафинизации	299
6.5.2. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов депарафинизации	306
6.5.3. Принципиальная технологическая схема установки двухступенчатой депарфизации в растворе кетон-толуол	311
6.5.4. Другие разновидности процессов депарафинизации экстрактной кристаллизацией	319
6.6. Краткие сведения о прочих процессах депарафинизации	320
6.6.1. Процесс цеолитной депарафинизации «Парекс»	321
6.6.2. Карбамидная депарафинизация	322
6.6.3. Процессы микробиологической депарафинизации	324
6.7. Краткие сведения о прочих физико-химических процессах очистки масел	325
6.7.1. Процессы адсорбционной очистки масел	325
6.7.2. Кислотная очистка масел	328
Вопросы	330

Глава 7. Теоретические основы и технология термических процессов переработки нефтяного сырья

7.1. Типы и назначение термических процессов	322
7.2. Теоретические основы термических процессов переработки нефтяного сырья	334
7.2.1. Основы химической термодинамики термических реакций углеводородов	334
7.2.2. Основные понятия и терминология кинетики сложных химических реакций	342
7.2.3. Основные положения механизма термических реакций нефтяного сырья	349
7.2.4. Неформальная кинетика цепных реакций термоллиза (пиролиза) этана	335
7.2.5. Химизм газофазного термоллиза нефтяного сырья	358
7.2.6. Краткая характеристика сырья термодеструктивных процессов	363
7.2.7. Основные закономерности жидкофазного термоллиза нефтяных остатков	366
7.2.8. Влияние качества сырья и технологических параметров на процесс термоллиза нефтяных остатков	369
7.3. Технология современных термических процессов переработки нефтяного сырья	373
7.3.1. Термический крекинг дистиллятного сырья	373
7.3.2. Установки висбрекинга тяжелого сырья	378

7.3.3. Установки замедленного коксования	382
7.3.4. Особенности технологии производства игольчатого кокса	389
7.3.5 Процессы получения нефтяных пеков термоконденсацией остатков	391
7.3.6. Установки пиролиза нефтяного сырья	395
7.3.7. Производство технического углерода	401
7.3.8. Производство нефтяных битумов	405
7.3.9. Установка непрерывного коксования в псевдооживленном слое порошкообразного кокса (термоконтактного коксования)	408
Вопросы	411

Глава 8. Теоретические основы и технология каталитических гетеролитических процессов переработки нефти и газов

8.1. Общие сведения о катализе и катализаторах	414
8.2. Адсорбция и катализ	421
8.3. Энергетика и химическая природа катализа	423
8.4. Основы макро- и микрокинетики гетерогенных каталитических реакций	432
8.5. Технология процесса каталитического крекинга	439
8.5.1. Значение и назначение процесса	439
8.5.2. Сырье каталитического крекинга	440
8.5.3. Катализаторы крекинга	447
8.5.4. Механизм и химизм каталитического крекинга	456
8.6. Основы управления процессом каталитического крекинга	464
8.6.1. Технологические параметры	464
8.6.2. Типы реакторов	467
8.6.3. Влияние оперативных параметров на материальный баланс и качество продуктов крекинга	472
8.6.4. Технологическая схема установки каталитического крекинга с прямоточным лифт-реактором	476
8.7. Синтез высокооктановых компонентов бензинов из газов каталитического крекинга	478
8.7.1. Каталитическое С-алкилирование изобутана олефинами	480
8.7.2. Каталитическое О-алкилирование метанола изобутиленом	491
Вопросы	499

Глава 9. Теоретические основы и технология каталитических гомолитических процессов нефтепереработки

9.1. Теоретические основы и технология процессов паровой каталитической конверсии углеводородов	502
9.2. Окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса)	513

9.3. Окислительная демеркаптанализация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций	516
9.4. Производство водорода парокислородной газификацией твердых нефтяных остатков	519
Вопросы	526

Глава 10. Теоретические основы и технология гидрокаталитических процессов переработки нефтяного сырья

10.1. Классификация, назначение и значение гидрокаталитических процессов	527
10.2. Теоретические основы и технология процессов каталитического риформинга	529
10.2.1. Химизм и термодинамика процесса	530
10.2.2. Катализаторы и механизм их каталитического действия	533
10.2.3. Основы управления процессом	537
10.2.4. Промышленные установки каталитического риформинга	546
10.2.5. Установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора	548
10.2.6. Установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора	551
10.3. Каталитическая изомеризация пентан-гексановой фракции бензинов	553
10.3.1. Теоретические основы	554
10.3.2. Основные параметры процесса	555
10.3.3. Установки изомеризации фракции НК -62 °С	556
10.4. Теоретические основы и технология каталитических гидрогенизационных процессов облагораживания нефтяного сырья	559
10.4.1. Краткие сведения об истории развития гидрогенизационных процессов	559
10.4.2. Химизм, термодинамика и кинетика реакций гидрогенолиза гетероорганических соединений сырья	561
10.4.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов и механизм их действия	565
10.4.4. Основы управления гидрогенизационными процессами	570
10.4.5. Промышленные процессы гидрооблагораживания дистиллятных фракций	573
10.4.6. Процессы гидрооблагораживания нефтяных остатков	579

10.5. Каталитические процессы гидрокрекинга нефтяного сырья	583
10.5.1. Особенность химизма и механизма реакций гидрокрекинга. Катализаторы процесса	584
10.5.2. Основные параметры процессов гидрокрекинга	588
10.5.3. Гидрокрекинг бензиновых фракций	591
10.5.4. Процессы селективного гидрокрекинга	594
10.5.5. Гидродеароматизация керосиновых фракций	596
10.5.6. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля	598
10.5.7. Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при 15 МПа	599
10.5.8. Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья	603
10.5.9. Гидрокрекинг остаточного сырья	604
10.5.10. Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков (гидровисбрекинг, гидропиролиз, динакрекинг, донорно-сольвентный крекинг)	606
Вопросы	606
Глава 11. Современное состояние и актуальные проблемы нефтепереработки	
11.1. Краткая характеристика и классификация НПЗ	613
11.2. Основные принципы проектирования НПЗ	617
11.3. Основные принципы углубления переработки нефти и поточные схемы нефтеперерабатывающих заводов топливного профиля	622
11.4. Зачем и как перерабатывать нефтяные остатки в моторные топлива	632
11.5. Проблемы экологизации технологии в нефтепереработке	638
11.6. Основные тенденции и современные проблемы производства высококачественных моторных топлив	645
11.7. Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России	658
Вопросы	667
Рекомендуемая литература	669

Книга посвящается светлой памяти моих учителей: выдающихся ученых-профессоров ГАНГ им. акад. И.М.Губкина: Иосифа Львовича Гуревича (1901–1968), Екатерины Владимировны Смидович (1910–1993), Николая Ивановича Черножукова (1894–1971) – авторов предыдущих учебников по технологии нефти и газа, и профессора Загидуллы Исаковича Сюняева (1992–2001) – моего научного руководителя по кандидатской и докторской диссертациям, автора многих монографий и учебных пособий по глубокой переработке нефти

ПРЕДИСЛОВИЕ

После выхода в свет учебника «Технология переработки нефти и газа» в трех частях (часть 1, Гуревич И.Л.; часть 2, Смидович Е.В.; часть 3, Черножуков Н.И.) прошло более 20 лет. За это время отечественная и мировая нефтепереработка претерпела значительные изменения: появились новые высокопроизводительные технологические процессы, в т.ч. глубокой переработки нефтяных остатков; широкое применение получили комбинированные технологические установки; разработаны и внедрены новые активные и селективные катализаторы; возникли новые экологические требования к качеству нефтепродуктов; в области рационального использования нефтепродуктов возникла новая отрасль знаний, названная химмотологией; значительно расширились теоретические представления о физико-химической сущности нефтетехнологических процессов; изменился государственно-политический строй бывшего СССР. В этой связи возникла необходимость подготовки нового учебного пособия, отражающего современный научно-технический уровень развития мировой и отечественной нефтепереработки.

В отличие от предыдущих устаревших изданий в данном пособии нефтетехнологические процессы рассматриваются в соответствии с научно обоснованной их классификацией: сначала физические процессы (первичной переработки нефти и процессы масляных производств), далее химические процессы в следующей последовательности: термодеструктивные, затем каталитические, раз-

личающиеся по типу катализа (гомолитические, гетеролитические и полифункциональные). Причем для всех изучаемых технологических процессов излагаются как теоретические, так и технологические основы.

Учебное пособие «Технология глубокой переработки нефти и газа» предназначено для студентов высших учебных заведений по специальности 25.04.00 «Химическая технология топлива и углеродных материалов», а также для студентов других специальностей, изучающих курс технологии переработки нефти и газа. Книга будет полезна для повышения квалификации инженеров-технологов, для подготовки бакалавров, магистров и кандидатов наук, для сотрудников научно-исследовательских и проектных институтов в области нефтепереработки.

Для удобства изучения в предлагаемой книге представлены лишь принципиальные технологические схемы промышленных процессов, в которых отсутствуют сложные схемы обвязки теплообменных аппаратов, не показаны насосы, компрессоры, промежуточные емкости, приборы контроля и автоматизации. Для более подробного ознакомления с технологическими схемами типовых промышленных процессов нефте- и газопереработки рекомендуем следующую литературу: Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. М.: Химия, 1988; Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа / Под ред. Б.И. Бондаренко. М.: Химия, 1983.

Кроме приведенного в конце учебного пособия перечня литературы, студентам рекомендуется систематически просматривать журналы «Химия и технология топлива и масел» и «Нефтепереработка и нефтехимия», «Нефть и газ», «Нефть России», «ТЭК России» и др.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА МИРА И РОССИИ

1.1. Значение горючих ископаемых в мировой экономике

Различные виды горючих ископаемых (природных энергоносителей) – уголь, нефть и природный газ – известны человечеству с доисторических времен. Археологическими раскопками установлено, что на берегу Евфрата нефть добывалась за 6–4 тыс. лет до н.э. Использовалась она для различных целей, в т.ч. и в качестве лекарства. Еще строители Вавилонской башни, Великой Китайской стены использовали для скрепления кирпичей между собой «земляную смолу». Применялся асфальт и при сооружении висячих садов Семирамиды, и при строительстве древнейших дамб на реке Евфрат. Нефть являлась составной частью зажигательного средства, вошедшего в историю под названием «греческий огонь». У народов, населявших южные берега Каспийского моря, нефть издавна применялась для освещения жилищ. Об этом свидетельствует, в частности, древнеримский историк Плутарх, описавший походы Александра Македонского. Упоминания о нефти встречаются в средние века у писателей Ближнего и Среднего Востока, Средней Азии и Западной Европы. Состояние бакинского нефтяного промысла в XIII в. описано Марко Поло. Он указывает, что бакинская нефть применялась для освещения и в качестве лекарства от кожных болезней. В центральные районы России в XVI–XVII вв. нефть привозилась из Баку. Ее применяли в медицине, живописи в качестве растворителя при изготовлении красок, а также в военном деле для изготовления гранат, не гасимых ветром свечей и «светлых» ядер для «огнестрельных потешных стрельб».

Начало использования угля археологи относят к каменному веку (т.е. до 2 млн лет назад). Греческий философ Аристотель описал некоторые физические свойства угля, сравнивая его с древесным углем. В 325 г. до н.э. ученик Аристотеля Теофраст называет угли «горячими камнями» – антраксом (откуда и появилось название «антрацит») – и описывает свойства, а также известные в то время месторождения угля. Уголь применяли в качестве бытового топлива с XIII в. сначала в Бельгии, а затем и в других европейских странах.

В 30 – 40-х гг. XVIII в. английский инженер-металлург К. Дерби предложил заменить древесный уголь каменноугольным коксом в доменном процессе. Выделяющийся при коксовании газ стали использовать для освещения и бытовых нужд (отсюда название «светильный газ»).

А из каменноугольной смолы стали выделять такие химические вещества, как бензол, ксилол, антрацен и пек. Петр I придавал большое значение использованию каменного угля, издав в 1722 г. указ об открытии Донецкого угольного бассейна. «Черным великаном» именовал уголь Д.И. Менделеев.

До настоящего времени горючие ископаемые использовали и продолжают использовать главным образом как энергетическое топливо, т.е. как первичные энергоресурсы. В XX в. к источникам энергоресурсов добавились еще гидроресурсы и ядерное топливо. Совокупность отраслей промышленности, занятых добычей, транспортировкой и переработкой различных видов горючих ископаемых, а также выработкой, преобразованием и распределением различных видов энергии (тепловой, электрической и др.), называют топливно-энергетическим комплексом (ТЭК). ТЭК включает топливную (нефтяную, газовую, угольную, торфяную, сланцевую), нефтеперерабатывающую, нефтехимическую и энергетическую (тепло-, гидро- и атомную) промышленности.

ТЭК является основой современной мировой экономики. Уровень развития ТЭК отражает социальный и научно-технический прогресс в стране. Действительно, трудно представить жизнь современного человека без топлива, энергии, света, тепла, связи, радио, телевидения, транспорта и бытовой техники и т.д. Без энергии невозможно развитие кибернетики, средств автоматизации, вычислительной и космической техники. Естественно, поэтому потребление энергии и соответственно энергоресурсов непрерывно возрастало и особенно

бурно в XX в. Так, потребление энергии в мире в 1950 г. выросло по сравнению с началом века в 2 раза. Следующее удвоение произошло к 1975 г. При этом потребление нефти и электроэнергии удвоилось за 10 – 12 лет. Такой рост обуславливался не только увеличением численности населения Земли, но и прежде всего быстрым ростом удельной энерговооруженности. В 1980 г. среднее душевое потребление энергии в мире составило 2,4 т условного топлива (т у.т.). В конце XX в. 6-миллиардное население Земли потребляло около 15 млрд т у.т. энергии, т.е. примерно 2,0 т у.т. энергии на душу в год.

Около 70 % мас. извлекаемых запасов органических горючих ископаемых мира составляют твердые горючие ископаемые (каменные и бурые угли, антрацит, сланцы, битумы, торф и др.). Роль и значение их по сравнению с жидкими и газообразными горючими были преобладающими до середины нынешнего столетия и остаются весьма значительными в современной мировой экономике. Основная доля добываемых твердых горючих ископаемых продолжает использоваться как энергетическое топливо. Наиболее массовый продукт химической переработки угля – кокс – является основой черной и цветной металлургии. А из жидкой части – смолы – получают большой ассортимент ценных коксохимических продуктов: красители, лаки, удобрения, взрывчатые вещества, лекарства, пропитывающие и связующие пеки и углеродные электродные и графитовые изделия и др.

Особенно велико современное экономическое значение нефти и газа. Нефть и газ – уникальные и исключительно полезные ископаемые. Продукты их переработки применяют практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т.д. За последние несколько десятилетий из нефти и газа стали вырабатывать в больших количествах разнообразные химические материалы, такие, как пластмассы, синтетические волокна, каучуки, лаки, краски, моющие средства, минеральные удобрения и многое другое. Не зря называют нефть «черным золотом», а XX век – веком нефти и газа. Нефть и газ определяют не только экономику и технический потенциал, но часто и политику государства.

Однако необходимо отметить, что топливно-энергетический комплекс оказывает и негативное воздействие на природу:

- механическое загрязнение воздуха, воды и земли твердыми частицами (пыль, зола);
- химическое, радиоактивное, ионизационное, тепловое, электромагнитное, шумовое и другие виды загрязнений;
- расход больших количеств воды, земли и кислорода воздуха;
- глобальный парниковый эффект, постепенное повышение средней температуры биосферы Земли и опасность катастрофы на планете.

1.2. География месторождений и запасы горючих ископаемых в мире

Запасы горючих ископаемых, имеющих различную энергоемкость, удобно выражать эквивалентной единицей условного топлива, энергоемкость которого принята за 29 ГДж/т (7000 ккал/кг). Значения коэффициентов перевода различных видов горючих ископаемых в условное топливо, а также в нефтяной эквивалент, приведены в табл. 1.1.

По последним оценкам, извлекаемые мировые запасы горючих ископаемых в мире распределены следующим образом (табл. 1.2).

Основная доля горючих ископаемых в мире представлена твердыми видами топлив ($\approx 70\%$ экв.). На долю нефти и газа приходится соответственно ≈ 16 и 14% экв. от извлекаемых запасов органических топлив. Распределение извлекаемых запасов горючих ископаемых по странам мира приведено в табл. 1.3.

Таблица 1.1

Энергетические эквиваленты горючих ископаемых

Вид горючих ископаемых	Удельная энергоемкость	Коэффициент перевода в	
		условное топливо, т/т	нефтяной эквивалент, т/т
Уголь каменный	27,60 ГДж/т	0,95	0,66
Уголь бурый	13,80 ГДж/т	0,47	0,33
Нефть	41,90 ГДж/т	1,44	1,00
Природный газ при 20 °С	34,30 ГДж/1000 м ³	1,18 т/ 1000м ³	0,82 т/ 1000м ³
при 0 °С	37,70 ГДж/1000 м ³	1,30 т/ 1000 м ³	0,90 т/ 1000 м ³
Условное топливо	29,00 ГДж/т	1,00т/т	0,70 т/т

Таблица 1.2

**Мировые извлекаемые запасы горючих ископаемых
(по состоянию к 1. 01. 1998 г.)**

Вид горючего ископаемого	10 ⁹ т	10 ¹² м ³	10 ⁹ т у.т.	% экв.
Нефть	139,5	-	208,5	16,03
Газ	-	144,8	188,2	14,47
Каменный уголь	547,1	-	519,7	39,96
Бурый уголь	543,0	-	255,2	19,62
Сланцы, тяжелые нефти, природные битумы	-	-	129	9,92
Всего			1300,6	100

Таблица 1.3

**Доля отдельных регионов и стран в мировых запасах энергоресурсов (%) и
обеспеченность текущей их добычи запасами (лет) (по состоянию к 1.01. 1998 г.)**

Регионы, страны	Нефть		Газ		Каменный уголь	
	%	лет	%	лет	%	лет
1	2	3	4	5	6	7
Мир	100,0	40,1	100	62,8	100	213
Северная Америка	2,7	7,5	4,5	8,8	21,2	137
США	2,2	5,6	3,2	8,4	20,35	138
Латинская Америка	12,6	35,0	5,6	65,6	2,1	250
Венесуэла	6,4	51,2	2,8	143,1	-	-
Мексика	4,8	39,2	1,25	39,6	0,15	72
Западная Европа	1,8	7,6	3,3	17,6	8,4	258
Великобритания	0,4	10,5	0,5	8,3	3,7	323
Норвегия	1,1	9,8	1,0	34,7	-	-
Нидерланды	-	-	1,2	20,6	-	-
Германия	-	-			4,4	353
Восточная Европа	0,2	25,4	0,5		5,7	191
Румыния	0,16	32,4	0,28	18,8		
Польша	-	-	0,1	31,0	5,3	217
Бывш. СССР	5,6	21,9	39,2	90,9	19,0	228
Россия	4,76	21,7	33,2	84,3	-	-
Ближний и Средний Восток	66,4	85,5	33,8	357,0	-	-
Саудовская Аравия	25,4	78,9	3,7	146,3	-	-

1	2	3	4	5	6	7
Ирак	11,0	263,2	-	-	-	-
Иран	9,1	69,2	15,855	681,88	-	-
Кувейт	9,2	123,7	1,0	254,2	-	-
Абу-Даби	9,6	110,5	4,0	211,7	-	-
Африка	6,3	26,7	6,8	113,8	11,0	322
Ливия	2,9	57,6	0,9	198,5	-	-
Нигерия	1,5	18,8	2,2	-	-	-
Алжир	0,9	20,4	2,6	62,3	-	-
ЮАР	-	-	-	-	10,1	338
АТР*	4,18	15,8	6,3	40,2	32,5	97
Китай	2,35	20,5	0,8	55,2	11,4	60
Индонезия	0,5	9,3	1,42	31,0	0,18	35
Малайзия	0,4	16,2	1,56	31,1	-	-
Австралия	0,18	8,6	0,4	18,3	8,3	619
Индия	0,4	16,0	0,34	21,7	12,4	292

*АТР – Азиатско-Тихоокеанский регион.

1.2.1. Ресурсы и месторождения нефти

Мировые извлекаемые запасы нефти оцениваются в 139,5 млрд т (т.е. 208,5 млрд т у.т.). Этих запасов при нынешних объемах добычи нефти хватит на 40,1 лет. Из них 66,4% расположено в странах Ближнего и Среднего Востока. Для этого региона характерно не только наличие огромных запасов нефти, но и концентрация их преимущественно на уникальных (более 1 млрд т) и гигантских (от 300 млн т до 1 млрд т) месторождениях с исключительно высокой продуктивностью скважин. Среди стран этого региона первое место в мире занимает Саудовская Аравия по этому показателю, где сосредоточено более четверти мировых запасов нефти. Огромными запасами нефти в этом регионе обладают Ирак, Иран, Кувейт и Абу-Даби – арабские страны, каждая из которых владеет почти десятой частью мировых ее запасов.

Второе место среди регионов мира занимает Американский континент – 15,3 % мировых извлекаемых запасов нефти. Наиболее круп-

ными запасами нефти обладают Венесуэла, Мексика, США, Аргентина и Бразилия. Извлекаемые запасы нефти в Африке составляют 6,3%, в т.ч. Ливии – 2,9, Нигерии – 1,5 и Алжире – 0,9%.

До недавнего времени считалось, что Западная Европа бедна нефтью и газом. Но в последние три десятилетия были открыты крупные их месторождения в акватории Северного моря, главным образом в британских (0,5 млрд т) и норвежских (1,5 млрд т) территориях.

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

Восточно-Европейские бывшие социалистические страны и бывший СССР владеют 5,8% извлекаемых запасов нефти, в т.ч. бывший СССР – 5,6, Россия – 4,76%, т.е. 6,64 млрд т.

В мире насчитывается в настоящее время более 25 тыс. нефтяных месторождений, имеющих промышленное значение, 29 из них являются уникальными сверхгигантами (монстрами) (табл. 1.4). Среди них в четырех месторождениях сконцентрировано почти 30 млрд т (22 %) извлекаемых запасов. Большинство уникальных и гигантских (их 45 в мире) месторождений нефти находится в странах Среднего Востока и Латинской Америки.

Самыми крупными из уникальных нефтяных месторождений мира являются Гавар и Большой Бурган. Месторождение Гавар Саудовской Аравии с извлекаемым запасом нефти 10,2 млрд т (что превышает суммарные запасы всех месторождений бывшего СССР) открыто в 1948 г. Длина его 225 км, ширина от 16 до 25 км, глубина залегания пластов 1550–1750 м. Дебит скважин достигает 1500 т/сут. Большой Бурган (Кувейт) с начальным извлекаемым запасом нефти в 9,9 млрд т выявлен в 1938 г. Глубина залегания пластов 1700 – 2300 м. Суточный дебит скважин достигает 1500 – 2000 т. Эти два монстра представляют собой как бы гигантский подземный резервуар с нефтью и являются баснословным богатством для этих маленьких арабских стран.

Если посмотреть на географию месторождений нефти и газа, то нетрудно заметить, что многие из них морские. Считается, что потенциальные морские ресурсы углеводородного сырья составляют более половины общемировых. В наши дни нефть и газ обнаружены на дне всех 5 океанов, в т.ч. Антарктиде. Сегодня добыча морской нефти достигла примерно одной трети от общей ее добычи. Ожидается, что в начале нового века половину нефти и газа будут полу-

Таблица 1.4

Уникальные нефтяные месторождения мира (с запасом более 1 млрд т)

Месторождение	Страна	Начальные запасы, млрд т
Гавар	Саудовская Аравия	10,2
Бурган	Кувейт	9,9
Боливар	Венесуэла	4,4
Сафания - Харджи	Саудовская Аравия	4,1
Румайла	Ирак	2,7
Ахваз	Иран	2,4
Киркук	Ирак	2,2
Марун	Иран	2,2
Гачсаран	Иран	2,1
Ата - Джари	Иран	1,9
Абхайк	Иран	1,7
Чиконтечеп	Мексика	1,6
Манифа	Саудовская Аравия	1,5
Латунильяс	Венесуэла	1,5
Прадхо - Бей	США (шт. Аляска)	1,4
Хасси - Мессауд	Алжир	1,4
Ферейдун - Марджин	Иран	1,4
Бибн - Хакиме	Иран	1,2
Хуроме	Саудовская Аравия	1,2
Катиф	Саудовская Аравия	1,2
Бу - Хаса	ОАЭ	1,2
Бермудес	Мексика	1,1
Сарир	Ливия	1,1
Радатайн	Иран	1
Минас	Индонезия	≈1
Шуайба	Саудовская Аравия	≈1
Берри	Саудовская Аравия	≈1
Экофиск	Норвегия	≈1
Бачакеро	Венесуэла	≈1

чать из недр морей и океанов. Основная часть начальных разведанных запасов и современная мировая добыча углеводородного сырья на шельфе принадлежит пяти регионам: Персидский залив, озеро Маракайбо (принадлежит Венесуэле и Колумбии), Мексиканский залив), Каспийское и Северное море.

1.2.2. Ресурсы и месторождения природного газа

Мировые извлекаемые запасы природного газа оцениваются в 144,8 трлн м³ (≈ 171 млрд т у.т.). Ресурсов газа при нынешних темпах его добычи хватит на 62,8 лет. По разведанным запасам природного газа первое место в мире занимает бывший СССР – ≈39% от мировых, в том числе Россия – 33%. Почти одна треть общемировых его запасов приходится на Ближний и Средний Восток, где он добывается преимущественно попутно с нефтью, т.е. на страны, обладающие крупными месторождениями нефти: Иран (15,8% от общемировых запасов – 2-е место в мире), Абу-Даби (4,0%), Саудовская Аравия (3,7%) и Кувейт (1,0%).

В Азиатско-Тихоокеанском регионе значительными ресурсами газа обладают Индонезия, Малайзия, Китай, Индия и Австралия.

Достаточно большие запасы (6,8%) газа размещены в Африке, прежде всего в таких странах, как Алжир (2,6%), Нигерия (2,2%) и Ливия (0,9%).

Американский континент содержит 10,1% от общемировых запасов природного газа, в т.ч. США – 3,2% (5-е место), Венесуэла – 2,8%, Канада – 1,3% и Мексика – 1,2%.

Западная Европа обладает 3,3% от мировых запасов природного газа, в т.ч. Норвегия – 1,0%, Нидерланды – 1,2% и Великобритания – 0,5%.

В табл. 1.5 приведены уникальные (сверхгигантские с запасом более 1 трлн м³) месторождения природного газа в мире. Таковых в мире насчитывается 11. Из них 7 находится в России, рас-

Таблица 1.5

Уникальные газовые месторождения мира (с запасом более 1 трлн м³)

Месторождение	Страна	Начальные запасы, трлн м ³
Уренгойское	Россия	4
Ямбургское	Россия	3,78
Штокманское	Россия	3
Медвежье	Россия	1,55
Харасавейское	Россия	-
Заполяное	Россия	2,6
Астраханское	Россия	-
Оренбургское	Россия	1,78
Манхандл - Хьюготон	США	2
Слохтерен	Нидерланды	1,65
Пазенун	Иран	1,4
Хасси - Рмель	Алжир	1

положенные в северных и полярных районах Сибири и Прикаспийской низменности (Астраханское и Оренбургское). Среди них особо можно выделить два месторождения – Уренгойское и Ямбургское, каждое из которых обладает начальным извлекаемым запасом около 4 трлн м³ газа.

1.2.3. Ресурсы и месторождения углей

Мировые потенциальные запасы углей (бурых и каменных) оцениваются в 11 трлн т, из которых 1090 млрд т относят к промышленно извлекаемым. Три страны мира – США, бывший СССР и Китай – владеют 51,6% ресурсов углей. На 8 стран мира приходится около 92% от общемировых запасов углей: кроме США, бывшего СССР и Китая, еще Индия, Южная Африка, Австралия, Германия и Польша. В десятку обладателей крупных ресурсов углей входят Великобритания и Канада.

По запасам углей бывший СССР занимает 2-е место в мире после США. Из общих запасов более 90% составляют энергетические угли и менее 10% – дефицитные коксующиеся, угли, необходимые для металлургии. Как видно из табл. 1.6, из 7 уникальных угольных месторождений (с запасом более 500 млрд т) углей 5 находится на территории России – в районах Сибири и Крайнего Севера. Самым крупным среди уникальных угольных бассейнов мира является Тунгусский, где сконцентрировано более 2 трлн т потенциальных запасов бурых и каменных углей и антрацитов.

Таблица 1.6

Уникальные угольные месторождения мира (с запасом более 500 млрд т)

Месторождение	Страна	Начальные запасы, млрд. т
Тунгусское	Россия	2300
Ленское	Россия	1647
Канско - Ачинское	Россия	638
Кузнецкое	Россия	637
Таймырское	Россия	580
Аппалачское	США	1600

1.2.4. Ресурсы горючих сланцев, тяжелых нефтей и битумов

Мировые потенциальные запасы этих нетрадиционных видов горючих ископаемых оцениваются в 682 млрд т у.т., из них извлекаемых – 129 млрд т у.т. Наиболее крупные запасы сланцев сосредоточены в Эстонии, США, Бразилии и Китае, а тяжелых нефтей и битумов (битуминозных песков) – в Канаде (в крупнейшем в мире асфальтовом месторождении Атабаска), Венесуэле, Мексике, США, России и Казахстане.

1.3. Динамика и география добычи горючих ископаемых в мире

Данные по добыче горючих ископаемых за 1975–2000 гг. в мире и наиболее крупных топливно-добывающих странах приведены в табл. 1.7, 1.8 и 1.9.

1.3.1. Добыча нефти

Как видно из табл. 1.7, наивысшего уровня – 3220 млн т мировая добыча нефти достигла в 1979 г. К 1985 г. она упала до 2800 млн т, однако затем в последующие годы несколько повысилась и стабилизировалась. Основными причинами снижения темпов роста и объемов производства нефти являются:

1. Ограниченность запасов нефти. При сохранении объемов добычи на уровне 1979 г. и выше невозобновляемых запасов хватит всего лишь на несколько десятилетий.

2. Неравномерность распределения запасов нефти. Основные запасы и добыча приходится на Ближний и Средний Восток (Саудовс-

Таблица 1.7

Динамика мировой добычи первичных энергоресурсов

Энергоресурсы	1975 г.	1979 г.	1985 г.	1990 г.	1995 г.	2000 г.
Нефть, млрд т	2,9	3,22	2,8	3,1	3,1	3,23
Газ, трлн м ³	1,4	1,6	1,7	1,9	2,1	2,37
Уголь каменный, млрд т	2,4	2,8	3,0	3,4	3,6	-
бурый, млрд т	0,9	1,0	1,1	1,3	0,9	-

Таблица 1.8

Доля отдельных регионов и стран в мировой добыче нефти и газа в 2000 г. (%)

Регионы, страны	Нефть	Газ
Мир	100	100
Северная Америка	11,8	32,2
США	8,7	23,8
Латинская Америка	13,9	5,6
Венесуэла	4,5	1,0
Мексика	4,5	2,0
Западная Европа	9,5	12,1
Великобритания	3,7	4,8
Норвегия	4,8	2,1
Нидерланды	-	3,0
Германия		0,8
Восточная Европа	0,4	1,4
Румыния	0,2	0,9
Польша	-	0,2
Бывш. СССР (СНГ)	11,5	30,4
Россия	10,0	28,4
Ближний и Средний Восток	32,2	5,6
Саудовская Аравия	12,3	1,4
Ирак	3,8	-
Иран	5,5	1,3
Кувейт	3,1	0,2
Абу-Даби	3,3	1,0
Африка	10,0	3,9
Ливия	2,1	0,8
Нигерия	3,0	-
Алжир	1,2	2,7
ЮАР	-	-
АТР	11,0	10,8
Китай	4,8	1,1
Индонезия	1,9	3,1
Малайзия	1,0	1,0
Австралия	1,0	1,3
Индия	1,0	1,1

Таблица 1.9

Добыча угля в мире в 1998 г. (млн т)

Страны мира	Каменный уголь	Бурый уголь
Китай	1185,5	50,0
США	934,2	80,0
Австралия	289,7	65,8
Индия	295,9	23,0
Россия	149,0	83,0
ЮАР	222,3	-
ФРГ	41,3	166,6
Польша	117,0	63,0
Украина	74,2	2,0
Чехия	24,9	50,8
Канада	63,6	11,8
Северная Корея	60,0	15,0
Казахстан	65,7	3,0
Индонезия	61,2	-
Турция	2,3	40,0
Великобритания	41,3	-

кая Аравия, Иран, Ирак, Кувейт, Абу-Даби, и др.), Северную Африку (Ливия, Алжир, Нигерия, Египет и др.), а также Латинскую Америку (Венесуэла, Мексика, Бразилия, Аргентина и др.). До организации ОПЭК – объединения 13 стран – экспортеров нефти (1960 г.), международные нефтяные монополии устанавливали низкие цены на нефть (например, всего 17 долл/т в 1972 г.) и хищнически эксплуатировали богатства этих стран, получая баснословные прибыли. Борьба арабских и других народов развивающихся стран после объединения увенчалась успехом. Страны ОПЭК стали периодически повышать цену на нефть (до 248 долл./т в 1980 г.), а также ограничивать объемы ее добычи.

Однако в конце 1985 – начале 1986 г. на международном рынке цены на нефть резко упали (до 60–70 долл/т, т.е. в 3–4 раза). Столь резкое падение мировых цен последовало из-за отсутствия должного единства среди ОПЭК и противодействий капиталистических стран, а также в результате разработки и реализации программы

экономии нефти. Для противодействия ОПЭК в 1974 г. было создано международное агентство по энергетике (МЭА). Для подрыва позиций ОПЭК в конце 1985 г. США, Англия, Норвегия и некоторые другие страны стали ежедневно поставлять на рынок значительные количества нефти из стратегических запасов. В этой сложной ситуации страны ОПЭК предприняли меры по защите своих интересов, такие как дальнейшее сокращение квоты добычи нефти и др., что привело к повторному повышению мировых цен на нефть (в 1987 г. мировая цена на нефть повысилась до 131 долл./т).

3. Удорожание добычи нефти. Старые нефтяные месторождения постепенно истощаются, и существенно снижается дебит скважин. Нефть приходится откачивать насосами, выдавливать из пластов водой, воздействовать на нее химическими реагентами. Тем не менее в недрах остается более половины нефти (современный коэффициент извлечения нефти в мире составляет 30 – 35%). Новые месторождения нефти открывают, как правило, в труднодоступных, малобжитых отдаленных районах (Сахара, Западная Сибирь) либо на все большей глубине морского шельфа.

4. Развитие атомной и гидроэнергетики, использование возобновляемых энергоресурсов (энергии солнца, моря, ветра, геотермальных вод, растительного сырья и др.). Широкое использование энергосберегающей технологии и снижение удельной энергоемкости промышленных производств и процессов. Развитие применения альтернативных (ненефтяных) топлив и др.

Главные нефтедобывающие регионы мира – страны, обладающие крупными ресурсами нефти. По объему добычи нефти первые места в мире занимали: до 1974 г. – США, затем до 1989 г. – бывший СССР, а с 1995 по 2000 г. – Саудовская Аравия. Как видно из табл. 1.8, в настоящее время Россия по этому показателю занимает 2-е место в мире после Саудовской Аравии. В десятку крупных нефтедобывающих стран мира (добывающих более 100 млн т/г) входят еще Иран, Китай, Норвегия, Венесуэла, Мексика, Ирак, Великобритания и Абу-Даби.

1.3.2. Добыча природного газа

Добычу природного газа в мире и некоторых странах в 2000 г. можно характеризовать данными табл. 1.7 и 1.8. Мировая добыча газа

по сравнению с нефтедобычей развивалась после 1945 г. более быстрыми темпами и достигла к 1985 г. 1700 млрд м³, или в нефтяном эквиваленте (н.э.) – 153 млн т н.э. Мировая добыча газа в отличие от нефти в последующие годы и до настоящего времени продолжала расти достаточно быстрыми темпами. В 2000 г. добыча газа в мире достигла 2,37 трлн м³ т. Даже в бывшем СССР и России, где непрерывно снижались объемы производства практически во всех других отраслях промышленности, газодобыча продолжала расти, затем стабилизировалась. По объемам добычи газа в мире со значительным отрывом от других стран лидируют бывший СССР и США. В число крупных газодобывающих стран мира входят: Канада, Великобритания, Индонезия, Нидерланды, Алжир, Норвегия, Мексика.

1.3.3. Добыча угля

После 1980 г. в условиях снижения и стабилизации нефтедобычи мировая добыча угля (табл. 1.7) хотя и медленно, но непрерывно возрастала. К 1998 г. она достигла 3,8 млрд т. Как видно из табл. 1.9, более половины мировой добычи угля приходится на две великие державы мира: США и Китай. По объемам добычи угля Россия находится на 5-м месте после Китая, США, Индии и Австралии. В ЮАР, Германии и Польше добывается более 100 млн т, а на Украине, в Канаде и Чехии – более 70 млн т.

1.4. Топливо-энергетический баланс мира, развитых капиталистических стран и бывшего СССР

Исключительные достоинства жидких и газообразных нефтяных топлив привели к быстрому росту их потребления в мире и появлению существенного различия между структурой запасов и структурой добычи энергоресурсов. Хотя подавляющая часть промышленных запасов энергоресурсов приходится на твердые горючие ископаемые, их доля в мировом топливо-энергетическом балансе (ТЭБ) в настоящее время меньше, чем для нефтяного топлива и природного газа (табл. 1.10). В начале века на долю нефти и газа приходилось соответственно 3,7 и 1,1% экв. (без учета дров, торфа), а угля – 93,2% экв. 1950–1970-е гг. характеризовались исключительно высокими темпами прироста доли нефти и газа (нефтяной бум) в мировом ТЭБ.

Динамика изменения мирового ТЭБ в XX веке, % экв. (без учета дров и торфа)

Энергоресурсы	1900 г.	1980 г.	1990 г.	2000 г.
Нефть	3,7	43,5	37,6	42,0
Природный газ	1,1	18,8	20,8	25,0
Твердое топливо	93,2	28,9	29,1	27,5
Ядерная энергия	0	2,5	5,6	2,3
Гидроэнергия и нетрадиционные возобновляемые энергоресурсы	2	6,2	6,9	3,3

Затем в 70-х гг. эти темпы существенно замедлились. В 1980 г. на долю нефти и газа в мировом ТЭБ приходилось соответственно 43,5 и 18,8% экв. К концу века она достигла 67%. В послевоенные годы в ТЭК развитых капиталистических стран и бывшего СССР появилась и интенсивно развивалась новая перспективная отрасль – ядерная энергетика, которая призвана стать основой энергетики XXI в. Роль гидроэнергетики в ТЭБ мира и многих стран не столь существенна, а по темпам прироста ее доли значительно уступает ядерной энергетике. Более менее значительными гидроресурсами в мире обладают бывший СССР, США, Канада, Норвегия и др. Данные по производству гидро- и ядерной энергии в мире и в отдельных странах приведены в табл. 1.11. Вполне понятно, что ядерная энергетика развивается прежде всего в промышленно развитых странах. Они же являются и наиболее мощными энергопотребляющими странами мира. Надо отметить, что ТЭБ, рассчитываемый по производству энергоресурсов, значительно отличается от структуры их потребления, поскольку не все страны в состоянии обеспечить свои потребности в энергоресурсах собственного производства. Сравнение показателей ТЭБ России, США и Западной Европы по потреблению энергоресурсов в 1998 г. приведено в табл. 1.12. Как видно из представленных данных, в развитых капиталистических странах в структуре потребления преобладает доля нефти, а в России – газа. Характерная особенность ТЭБ России – экологически более безопасная и ресурсообеспеченная структура потребления энергоресурсов, чем в США и ведущих странах Западной Европы: преимущественная (почти в 3 раза большая) доля природного газа по сравнению с углем.

Россия – одна из немногих стран мира, которая не только полностью обеспечивает свои потребности в энергоресурсах, но и экспор-

Таблица 1.11

**Производство гидро- и ядерной энергии в мире
в 1989 г., млн т, в нефтяном эквиваленте**

Страна	Гидроэнергия	Ядерная энергия
Весь мир	526,2	450,6
Северная Америка	134	160,3
США	71,6	142,2
Канада	62,4	18,1
Латинская Америка	100,7	1,3
Западная Европа	98,3	158,2
Франция	10	59,9
Западная Германия	0	33,1
Швеция	19,8	17,5
Великобритания	0	15
Норвегия	23,4	0
Восточная Европа и бывший СССР	72,7	61,4
Бывший СССР	57,4	45,4
Азия и Австралия	98,9	0
Япония	20,9	46,3
Южная Корея	0	11,8
Тайвань	0	7
Китай	29,6	0

Таблица 1.12

**Структура потребления энергоресурсов (% экв.)
в России, США и Западной Европе в 1998 г.**

Энергоресурсы	Россия	США	Запад. Европа
Нефть	20,6	39,7	42,5
Природный газ	53,1	25,7	21,5
Уголь	18,6	24,8	19,6
Прочие (ядерная, гидроэнергетика и т.д.)	7,7	9,8	16,4

тирует их в другие страны (например, в союзные республики бывшего СССР и страны Западной и Восточной Европы).

1.5. Краткие сведения о геологии, добыче и транспортировании нефти, газа и других горючих ископаемых

1.5.1. Геолого-поисковые работы на нефть, газ и твердые горючие ископаемые

Нефтегазообразование – весьма сложный многостадийный и исключительно длительный биохимический процесс преобразования исходного органического материала в углеводороды. Образованию скоплений углеводородов предшествует длительная стадия эмиграции рассеянной по нефтематеринским породам так называемой микронепти через пористые породы (песчаные, карбонатные) – коллекторы в природные резервуары – нефтяные залежи. Эмиграция нефти происходит в результате действия различных факторов: отжатия или прорыва вследствие давления породы, диффузии, особенно газов, перемещения с водой в растворенном в ней состоянии, фильтрации по порам и трещинам при наличии перепада давления. В дальнейшем в результате движения по пористым пластам и при вертикальной эмиграции, возникающей под влиянием гравитационного и тектонического факторов, нефть и газ скапливаются в так называемых ловушках, т.е. в таких участках пористых горных пород, откуда дальнейшая эмиграция невозможна. Залежи нефти можно представить, как, образно говоря, трехслойный пирог: верхняя часть – газовая шапка, подпираемая снизу вторым слоем – пластом нефти, который, в свою очередь, лежит на пласте воды, являющемся своего рода гидрозатвором резервуара. Резервуар со всех сторон, кроме нижней, герметично экранирован непроницаемыми горными пластами (глинами, солями, магматическими породами). Различают ловушки сводовые (преимущественно антиклинальные) и тектонически экранированные.

Как правило, большая часть нефтяных ловушек-залежей находится на значительной глубине (1–2,5 км). Выходы нефти на поверхность земли очень редки. На таких близких к поверхности земли

залежах в давние времена, в частности в Азербайджане, возникла колодезная добыча нефти. Практикой геологических работ установлено, что не все выявленные ловушки содержат скопления нефти и газа. Существование таких «пустых» ловушек значительно снижает эффективность поисковых работ. На заре развития нефтяной промышленности геолого-поисковые работы велись, в сущности, вслепую, методом проб и ошибок, следовательно, с большим риском обнаружения нефтегазовых залежей. Так, если раньше нефть давала в лучшем случае одна скважина из 10 – 20, то из скважин, пробуренных с учетом предсказаний современной геологической науки, оказались продуктивными, например в США, 85%.

Высокая эффективность современной геологической науки достигается комплексным исследованием тектонического строения горных пород и на основе накопленных знаний о процессах образования полезных ископаемых. Геологи-нефтеразведчики вооружены новейшими техническими средствами, вычислительной техникой и разнообразными инструментальными методами поиска залежей нефти, начиная с геологического молотка до аэро- или космической фоторазведок.

Основные наиболее информативные методы нефтеразведки – геологические, геофизические и геохимические. Геологический метод заключается в изучении структуры и характера залегания горных пород в местах выхода их на поверхность или с помощью шурфов и скважин. Геофизические методы базируются на измерении точнейшими высокочувствительными приборами таких явлений и физических параметров, как гравиметрические и магнитные аномалии, электропроводимость горных пород, особенности отражения сейсмических колебаний, возникающих при искусственных взрывах в неглубоких скважинах. Применяются также акустические и радиометрические методы с использованием нейтронной бомбардировки скважин. По полученным результатам составляют структурные карты, на которых указывается состав и возраст горных пород и особенности рельефа пластов. Комплексное применение геологических и геофизических методов разведки позволило расширить возможности изучения структуры пород, нахождения ловушек, установления глубины и габаритов перспективных нефтяных пластов. Геохимические методы основаны на газовой съемке, химическом и микробиологическом анализе проб подземных вод и грунтов. Далее бурят поисковые скважины для обнаружения нефтегазовых ловушек. После

подтверждения нефтегазоносности залежей начинают разведочное бурение, чтобы установить размеры нефтеносной площади, запасы и состав нефти и газа. Геолого-поисковые работы на твердые горючие ископаемые по технике и методике разведки примерно аналогичны нефтегазоразведке, но в некоторой степени проще и сопряжены с меньшим риском. Для твердых горючих ископаемых не обязательно наличие пород – коллекторов и ловушек, поскольку они не обладают подвижностью и способностью к миграции, как нефть и газ. Нередки случаи, когда месторождения их обнаруживают по признакам загораний или по выходу угольных пластов непосредственно на земную поверхность и т.д. Тогда геологам остается лишь бурением и отбором проб установить запасы, характер залегания, мощности пластов и другие эксплуатационные параметры месторождений твердых горючих ископаемых.

1.5.2. Бурение нефтяных скважин

При геолого-поисковых работах и разработке нефтегазовых месторождений бурят скважины в вертикальном направлении, а также под некоторым углом (наклонное или кустовое бурение).

По историческим сведениям, первые скважины были пробурены в Китае за 200 лет до н.э. с помощью бамбуковых труб. Первые скважины с использованием стальных труб так называемым ударным способом были пробурены в середине XIX в. Именно с этим событием связывают зарождение нефтяной промышленности в мире. Первая промышленная нефть была получена в США в 1824 г. (штат Кентукки), в России в 1847 г. вблизи Баку, затем в 1855 г. в районе Ухты. Естественно, глубины и скорости проходки (≈ 1 м/сут.) ранних скважин были незначительными. В 1895 г. самой глубокой в мире считалась скважина глубиной 360 м. В России и Азербайджане глубина нефтяных скважин не превышала 400 – 500 м. К началу 70-х гг. средние глубины составили 2 км. В настоящее время в мире пробурена не одна тысяча скважин на глубину более 5 км. Из них несколько десятков имеют глубину более 7 км. Самая глубокая в мире Кольская скважина перешагнула глубину 11 км. В настоящее время при проходке буровых скважин используют только способ вращательного бурения с помощью мощных механизированных буровых установок. Углубление скважины достигается путем разрушения горных

пород с помощью долота. Скважина углубляется благодаря одновременному воздействию на долото нагрузки и крутящего момента. На скорость проходки существенное влияние оказывает качество долота. Чем быстрее оно изнашивается, тем чаще приходится его менять, а для этого необходимо поднимать все бурильные трубы с затратой времени. Поэтому в последние годы преимущественно применяют долота, армированные синтетическим алмазом.

Разрушение горных пород долотом может производиться по всему кольцевому сечению или только по периферии скважины. В последнем случае в центре скважины остается цилиндрическая колонка пород, называемая керном. Керн периодически поднимается с определенных глубин на поверхность, затем подвергается лабораторному анализу.

По мере углубления долота в стволе скважины скапливаются частицы размолотой породы. С целью их удаления скважина постоянно промывается жидкостью – глинистым раствором. Он нагнетается буровыми насосами в бурильную колонну и через нее поступает к долоту. Проходя через отверстия в долоте, раствор вместе с породой по кольцевому пространству между бурильной колонной и скважиной возвращается на поверхность. После очистки от породы она вновь подается в скважину. Таким образом происходит непрерывная циркуляция глинистого раствора.

Вращательное бурение различают двух видов: с двигателем на поверхности – роторное и с двигателем у забоя – турбо, или электробурение. При роторном бурении долото вращается вместе со всей колонной бурильных труб. При бурении с забойным двигателем вращается только долото при помощи электромотора или турбины с использованием гидравлической энергии промывочной жидкости. По мере проходки скважины необходимо наращивать бурильные трубы. Отдельная бурильная труба диаметром 150–250 мм имеет длину 6–10 м. На обоих концах трубы имеется винтовая нарезка для соединения с другими трубами. Кроме бурильных труб, в скважину вводят также обсадные трубы большего диаметра (до 426 мм) для крепления ствола. Когда скважина доходит до проектной глубины или продуктивного пласта, в нее опускают эксплуатационную колонну труб, снабженную наверху системой труб, задвижек и штуцеров для предотвращения внезапного фонтанирования. Такая фонтанная «елка» выдерживает давление до 25 МПа и выше. Она позволяет регулировать дебит нефти из скважины. Далее глинистый раствор в

скважине заменяют водой. Чтобы вызвать приток нефти к скважине, обсадные трубы у пласта простреливаются пулевыми или торпедными перфораторами.

Для бурения скважин в морских месторождениях нефти и газа в настоящее время применяются:

1) сварные стационарные платформы (при глубинах моря до 40 м). Примером такого морского нефтепромысла служат Нефтяные Камни близ Баку (построен в 1950 г.), где пробурено свыше 1500 скважин и извлечено сотни миллионов тонн нефти;

2) нестационарные буровые платформы различных типов: самоподъемные, полупогружные, погружные, гравитационные, ледостойкие и др., позволяющие бурить скважины при глубинах моря до 200 м;

3) специализированные плавучие буровые суда и баржи, с которых можно вести бурение (например, поисковые) при глубинах моря до 600 м.

1.5.3. Методы разработки месторождений горючих ископаемых

После завершения разведки и установления промышленной значимости открытых месторождений горючих ископаемых приступают к их разработке.

Разработка нефтегазовых месторождений осуществляется эксплуатационными скважинами, пробуренными по определенной оптимальной системе. Основными элементами в системе разработки залежи являются схема размещения добывающих скважин и их количество. От этого при прочих равных условиях зависят темп отбора нефти и срок разработки залежи.

Выбор наиболее рационального способа разработки месторождений нефти и газа зависит от многих факторов, в частности, от энергетического режима залежи, меняющегося по мере эксплуатации залежи, геологического строения и размеров площади, физико-химических свойств пластовой нефти, физико-механических свойств пород-коллекторов и др.

Эксплуатация нефтяных скважин осуществляется следующими способами: фонтанным, компрессорным и глубинно-насосным. В начальный период эксплуатации применяется фонтанный способ. Из скважины нефть под давлением пласта поступает в трап (газоотделитель), где из нее выделяется попутный газ, направляемый на газо-

перерабатывающие заводы. Далее нефть направляется на промышленную подготовку (обезвоживание, обессоливание и стабилизация).

Если давление в пласте низковато для фонтанирования нефти, то применяется компрессорная (газлифтная) эксплуатация скважин. При этом способе в кольцевое пространство между эксплуатационной колонной и насосно-компрессорными трубами при помощи компрессора нагнетается сжатый природный газ под давлением до 5 МПа.

Третьим наиболее распространенным способом добычи нефти является глубинно-насосный. Он применяется при большом падении давления в пласте. В скважину на штангах опускаются плунжерные насосы, приводимые в действие станком-качалкой, соединенной приводом с электродвигателем. В последнее время стали применять центробежные глубинные насосы с электродвигателем по типу электробура.

Разработка нефтяных месторождений подразделяется на четыре стадии: 1) стадия промышленного освоения – характеризуется ростом добычи нефти до максимального проектного уровня (и при малой обводненности нефти); 2) стадия поддержания высокого и стабильного уровня добычи нефти и перехода скважин с фонтанной добычи на механизированную (при нарастающей их обводненности); 3) стадия значительного снижения добычи нефти – наблюдается прогрессирующее обводнение продукта; 4) завершающая стадия характеризуется низкими дебитами и высокой обводненностью нефти.

Несмотря на все предпринимаемые усилия, более половины нефти, содержащейся в пласте, остается не извлеченной вследствие прилипания (адгезии) нефти к нефтеносной породе, забивки и снижения проницаемости коллектора, наличия подземных лабиринтов, ловушек и т.д. Для обеспечения наиболее рациональной разработки залежи и повышения коэффициента нефтеотдачи раннего периода ее эксплуатации обычно применяют так называемые вторичные методы добычи нефти: искусственное поддержание пластового давления, механическое воздействие на призабойную зону, термохимическая обработка скважин и пласта и др. Наиболее полное извлечение нефти из залежи обеспечивает водонапорный режим. Поэтому широкое распространение получили методы разработки с законтурным или внутриконтурным заводнением. В первом случае через скважины, пробуренные за контуром нефтяной залежи, называемых нагнетательными, производится закачка воды, тем самым искусственно поддерживается пластовое давление и водонапорный режим. По мере эксплуатации залежи крайние по периферии нефтедобывающие скважины обводняют-

ся, и их начинают использовать для нагнетания воды, и, таким образом, нефть постепенно вытесняется к центру контура. Этот способ применяется обычно на малых и средних по размерам нефтяных месторождениях. На больших залежах, как правило, применяется внутриконтурное заводнение вытеснением нефти не из всего большого контура, а из нескольких малых участков залежи.

Для поддержания пластового давления и увеличения дебита скважин также часто используют попутный нефтяной газ, нагнетаемый компрессором в сводовую часть залежи. Дебит скважин может уменьшиться и вследствие «засорения» призабойной зоны частицами породы или отложения в порах пласта асфальто-смолистых веществ нефти или солей из пластовой воды и т.д. В таких случаях для увеличения проницаемости пласта применяют методы гидравлического разрыва (при 50 МПа) или торпедирования пласта, организации подземных ядерных взрывов, а также химической (соляной или серной кислотой, поверхностно-активными веществами) и термической (подачей горячего газа или перегретого водяного пара) обработкой призабойной зоны. Для борьбы с парафиноотложением на нефтепромысловом оборудовании стали применять специальные (депрессорные) присадки, препятствующие росту кристаллов парафина.

Эксплуатация газовых скважин по технологии разработки аналогична фонтанному способу нефтедобычи. Газ из отдельных скважин после отделения влаги и твердых примесей направляется в газосборный пункт.

Разработка месторождений твердых горючих ископаемых осуществляется открытым или шахтным способом. При неглубоком залегании пластов угля (чаще всего это бывает в месторождениях бурого угля) их разрабатывают открытым способом: посредством экскаваторов или взрывными работами удаляется слой горных пород, покрывающих пласт, после чего уголь вынимают экскаваторами. Этот способ значительно производительнее и безопаснее, чем более распространенный способ добычи в шахтах, применяемый при глубоком залегании пластов. В шахтах твердые горючие ископаемые добывают посредством угольных комбайнов, стругов и врубовых машин и вывозят их на поверхность электровозами. Сейчас внедряют более экономичный способ добычи угля в шахтах – гидравлический: пласт разбивают, измельчают и зерна угля транспортируют струей воды на поверхность, затем отделяют от воды и пустой породы.

1.5.4. Транспортирование нефти, газа и других горючих ископаемых

Твердые горючие ископаемые перевозятся к местам их переработки или потребления преимущественно железнодорожным (в открытых вагонах), а также морским, речным, иногда автомобильным транспортом.

Объективно сложилось так, что большинство нефтегазопромыслов находится, как правило, на больших расстояниях от нефтегазоперерабатывающих заводов. Так, длина маршрута доставки нефти из Персидского залива в США или Японию составляет около 13 тыс. км, а газа из районов Крайнего Севера нашей страны, например Уренгоя, в страны Западной Европы – почти 5 тыс. км. Объемы внутренних и международных (и межконтинентальных) перевозок нефти и газа за последние годы увеличивались быстрыми темпами и исчислялись соответственно сотнями миллионов тонн и миллиардами кубометров. К тому же следует особо отметить, нефть и газ в открытой или негерметичной таре нельзя перевозить – улетучивается часть продукта, да и это исключительно опасно. Летом на солнце закрытый сосуд с нефтью нагревается, что может привести к взрыву, а зимой – застывает. При случайной искре нефть и газ загораются. При пожаре нельзя их тушить водой. Известны десятки трагедий, возникших при транспортировке нефтегазогрузов с тяжелыми последствиями для людей и окружающей природы (например, Улутелякская на границе Челябинской обл. и Башкирии в 1989 г.). Поэтому транспортировка нефти, особенно природного газа, по сравнению с твердыми видами горючих ископаемых, предъявляет помимо экономической эффективности особо повышенные требования по обеспечению высокой надежности, герметичности, противопожарной и экономической безопасности транспортных средств.

Одним из наиболее дешевых, экономичных и технически совершенных видов транспорта нефти и газа на расстояния, измеряемые тысячами километров, является морской нефтеналивной флот, особенно когда речь идет о транспортировке их с одного континента на другой. В послевоенный период мирового нефтяного бума объемы морских перевозок возростали интенсивно – пропорционально темпам роста нефтедобычи, затем стабилизировались. Вводились в эксплуатацию во все возрастающих количествах крупнотоннажные танкеры – нефтевозы с грузоподъемностью 100–250 тыс. т и гигант-

ские супертанкеры водоизмещением до 750 тыс. т. Создан также флот танкеров-газовозов, например, для перевозки метана из Алжира в США. У них на борту работают специальные компрессорные и холодильные установки, обеспечивающие жидкофазное состояние метана (-80°C и давление 5–6 МПа) в многочисленных «термосах».

На суше наиболее экономична и надежна транспортировка нефти и газа по трубопроводам. Перевозка нефти и газа по трубопроводам в нашей стране по темпам роста грузооборота намного опередила другие виды транспорта. Доля их в общем объеме перевозок быстро росла и достигла почти трети общего грузооборота страны, а в перевозке нефти – до 85%. Столь стремительные темпы объясняются исключительно высокой экономичностью трубопроводного транспорта. Так, на доставку каждой тонны нефти по трубам требуется в 10 с лишним раз меньше трудовых затрат, чем для ее перевозки по железным дорогам.

Трубопроводный транспорт, однако, не так прост, как кажется внешне. Необходимо уложить в сложных геологических и географических условиях в траншее герметичный тысячекилометровый трубопровод большого диаметра через болота, горы, реки и леса, построить промежуточные нефтеперекачивающие станции, обеспечить высокую надежность и безопасность, оснастить средствами контроля и авторегулирования и т.д. При эксплуатации трубопроводов возникают трудности, связанные с парафиноотложением или коррозионной агрессивностью перекачиваемых нефтей или газоконденсатов (например, высокопарафинистых мангышлакских или оренбургских нефтей и карачаганакских газоконденсатов, содержащих в аномально высоких концентрациях меркаптаны). Поэтому нефтепроводы часто сопровождают «спутники» – трубы, по которым подают горячую воду или печи нагрева на перекачивающих станциях. Для борьбы с коррозией синтезированы и применяются при перекачке нефти специальные химические реагенты – ингибиторы коррозии. Большое распространение в перевозке нефти в мире и нашей стране получил железнодорожный транспорт, уступающий по объемам перевозок трубопроводному. Организация нефтеперевозок этим способом не требует особо сложных технических решений. Для этой цели используются специальные цилиндрические сосуды, укрепленные на рамах железнодорожных вагонов, – нефтеналивные цистерны. Этот вид транспорта удобен для доставки нефти в районы, удаленные от трубопроводных магистралей.

1.6. Краткий исторический обзор развития топливной промышленности

1.6.1. Развитие нефтяной и газовой промышленности

До середины XIX в. нефть добывалась в небольших количествах в основном из неглубоких колодцев вблизи естественных выходов ее на поверхность. Со второй половины XIX в. спрос на нефть стал возрастать в связи с широким использованием паровых машин и развитием на их основе промышленности. На рубеже XIX – XX вв. были изобретены дизельный и бензиновый двигатели внутреннего сгорания, положившие начало бурному развитию нефтедобывающей промышленности. Этому способствовало изобретение в середине XIX в. механического бурения скважин. Первую в мире нефтяную скважину пробурил знаменитый американский полковник Дрейк в 1859 г. на окраине маленького городка Тайтесвилл в штате Пенсильвания. В России первые скважины были пробурены на Кубани в долине р. Кудак в 1864 г. А.Н. Новосильцевым, и в 1866 г. одна из скважин дала нефтяной фонтан с начальным дебитом в 190 т в сутки. В начале XIX в. нефть в промышленных масштабах добывали в 19 странах мира. В 1900 г. в мире было добыто почти 20 млн т нефти, в т.ч. в России – более половины мировой добычи.

В развитии нефтяной промышленности царской России, затем бывшего СССР можно выделить 3 этапа. Первый – довоенный этап связан с добычей нефти в Азербайджане. Второй этап – послевоенный до начала 70-х гг. – связан с открытием, освоением и интенсивным введением в разработку крупных нефтяных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной области. Датой рождения нефтяного второго Баку считается 16 мая 1932 г., когда из скважины №702 у д. Ишимбаево ударил первый фонтан восточной нефти. После Ишимбая последовали нефти Туймазы, Шкапово, Большого Арлана в Башкирии, нефти Татарии, Волгоградской, Саратовской, Куйбышевской, Пермской, Астраханской и Оренбургской областей и др. До ввода в эксплуатацию нефтяных месторождений Западной Сибири Волго-Уральская провинция давала 75% ежегодной добычи нефти в стране. Только одна Татария два десятилетия давала более 100 млн т нефти ежегодно, а Башкирия – более 40 млн т.

Так, в 1960 г. в общесоюзной добыче нефти (150 млн т) доля Урало-Поволжья и Кавказа составила соответственно 104 и 30 млн т. Начиная с 1958 г. прирост добычи нефти в стране за каждые 5 лет составлял 100 млн т. Третий – наиболее интенсивный период развития нефтяной промышленности бывшего СССР, который охватывает начало 70-х – конец 90-х гг., связан с открытием уникального нефтегазоносного бассейна в Западной Сибири (Тюменской обл.). Открытие этой провинции началось с фонтана газа, полученного в 1953 г. на Березовской площади, а первая нефть была установлена в 1961 г. на Шаимской структуре. В дальнейшем здесь выявлен целый ряд крупных нефтяных месторождений, таких, как Усть-Балыкское, Самотлорское, Мамонтовское, Правдинское и др., а также газовых гигантов Уренгоя, Медвежья, Ямбурга, Заполярья и др. К концу 90-х гг. Западная Сибирь вышла на рубеж миллионной добычи нефти в сутки и обеспечивала более половины общесоюзной ее добычи. В 1987 г. в бывшем СССР было добыто рекордное количество нефти – 624 млн т. Однако в последующие годы добыча нефти в бывшем СССР и России сильно упала (см. табл. 1.13).

Таблица 1.13

Динамика добычи нефти, газа и угля в России
после распада СССР

Энергоресурсы	1991 г.	1995 г.	1998 г.	1999 г.	2000 г.
Нефть, млн т	462	307	303	304	323
Газ, млрд м ³	643	595	591	590	584
Уголь, млн т	-	253	230	249	258

В бывшем СССР нефть добывается в настоящее время, кроме перечисленных выше регионов, на Сахалине, в Казахстане, Туркмении, Украине, Белоруссии и Узбекистане. Добыча газа в бывшем СССР в послевоенные годы развивалась, как и в мире, более быстрыми темпами по сравнению с нефтяной промышленностью. До открытия сибирских газовых гигантов газодобыча в стране обеспечивалась старыми месторождениями Ставрополя, Туркменистана (Шатлыкское), Узбекистана (Газли), Украины (Шебелинское) и др.

1.6.2. Развитие угольной промышленности

Примитивная добыча угля известна с древнейших времен (Китай, Греция). Существенную роль в качестве топлива уголь стал играть в Англии в XVII в. Месторождения углей в России известны уже несколько столетий. Самые древние из них – Донецкий (1721), Подмосковский (1722) и Кузнецкий (1722). Первые угольные шахты появились в районе Кизела на Урале, затем на Украине в районе Лисичанска.

Большую роль сыграл в развитии угольной промышленности Донецкого бассейна Д.И. Менделеев. В 1888 г. он совершил трехмесячную поездку в Донецк и разработал мероприятия по развитию угледобычи и создания на Юге России металлургической и судостроительной промышленности на базе донецкого угля, криворожской и керчинской железной руды. Затем в 1889 г. он совершил многомесячную поездку по Уралу и Западной Сибири и предложил тщательно обоснованные мероприятия по развитию угольной и металлургической промышленности, а также по сооружению железных дорог, необходимых для снабжения топливом металлургических заводов.

В 1913 г. Россия добывала каменного угля всего 29 млн т, из них 87% приходилось на долю Донецкого бассейна. Однако в результате гражданской войны к 1920 г. добыча угля сократилась до 8,7 млн т.

Разработка и комплексное использование топливно-энергетических ресурсов бывшего СССР осуществлялись вначале в соответствии с планом ГОЭЛРО (1920 г.), затем – Энергетической программой страны. Для обеспечения быстро развивающейся промышленности топливом ускоренными темпами увеличивалась добыча угля во «всесоюзной кочегарке» – Донецком бассейне, в Подмосковье, а также началось интенсивное развитие его добычи в богатейших угольных бассейнах Урала, Западной Сибири (Челябинский, Кузнецкий, Иркутский, Канско-Ачинский и др.) и Казахстане (Карагандинский). В 1940 г. добыча угля в стране достигла 166 млн т. Энергетическая программа (ЭП), осуществление которой было рассчитано на 20 лет в 2 этапа (1980–1990 и 1990–2000 гг.), определяла научно обоснованные принципы, главные направления и важнейшие мероприятия по расширению энергетической базы и дальнейшему качественному совершенствованию топливно-энергетического комплекса страны. На первом этапе сохранился высокий уровень добычи нефти, угля и уско-

ренное развитие добычи газа и ядерной энергетики. На втором этапе предусматривалось обеспечить стабилизацию добычи нефти, довести добычу газа до максимального уровня с последующей стабилизацией. Дальнейший рост энергетических ресурсов планировался главным образом за счет производства ядерной энергетики, добычи угля – преимущественно открытым способом, а также использования возобновляемых источников энергии. Существенное увеличение добычи угля открытым способом предусматривалось за счет разработки уникальных угольных месторождений Восточной Сибири, Крайнего Севера и Дальнего Востока (Экибастузский, Канско-Ачинский и др.). Однако разразившийся экономический кризис, распад СССР, а также тяжелая авария на Чернобыльской АЭС негативно отразились на выполнении ЭП.

1.6.3. Развитие нефтеперерабатывающей промышленности

Первый в мире нефтеперегонный завод для превращения «черной» нефти в «белую» путем перегонки в кубах периодического типа был построен крепостными крестьянами – братьями Дубиниными в 1823 г. вблизи г. Моздока. Получаемый при этом дистиллят (фотоген) был впоследствии назван керосином. Легко испаряющийся головной продукт перегонки – бензин и тяжелый остаток – мазут сжигали в «мазутных» ямах, так как не находили применения. В 1869 г. в Баку было уже 23 нефтеперегонных завода, а в 1873 г. – 80 заводов, способных вырабатывать 16 350 т керосина в год. Полученный керосин по Каспийскому морю и Волге вывозили в северные районы России и в страны Ближнего Востока.

В 1876 г. по методу, разработанному Д.И. Менделеевым, в Бадахне впервые в мире было организовано промышленное производство смазочных масел из мазута перегонкой в вакууме или в токе водяного пара. Нефтяные масла стали вытеснять животные жиры и растительные масла из всех отраслей техники. Русские минеральные масла широко экспортировались за границу и расценивались как самые высококачественные. После изобретения в 1876 г. В.Г. Шухова форсунки ранее сжигавшийся мазут стали применять как ценное топливо для паровых котлов, применявшихся в различных отраслях промышленности и судоходстве. Нефтеперегонные заводы появились и в других странах в 40-х гг. XIX в.: Д. Юнг начал пере-

гонку нефти в 1848 г. в Англии, в 1849 г. С. Кир – в Пенсильвании (США). Во Франции первый завод построен в 1854 г. А.Г. Гирном. В 1866 г. Д. Юнг взял патент на способ получения керосина из тяжелых нефтей перегонкой под давлением, названной крекинг.

Непрерывная перегонка нефти в кубовых батареях, разработанная А.А. Тавризовым, была осуществлена в 1883 г. на заводе братьев Нобель в Баку. На этих кубах были установлены дефлегматоры, устроенные в виде двух цилиндров, вложенных один в другой. В 1891 г. В.Г. Шухов и С.П. Гаврилов разработали аппарат для крекинг-процесса (проводимого при повышенных температурах и давлениях). Они впервые предложили нагрев нефти осуществлять не в кубах, а в трубах печи при вынужденном ее движении – прообраз современных трубчатых установок непрерывного действия. Их научные и инженерные решения были повторены У.М. Бартоном при сооружении крекинг-установки в США в 1915–1918 гг.

Изобретение в последней четверти XIX в. двигателя внутреннего сгорания (бензинового и дизельного) и применение его во многих отраслях промышленности и на транспорте способствовали новому качественному скачку в развитии нефтепереработки. Бензин, ранее не находивший применения, стал одним из важнейших продуктов, увеличение производства которого требовало роста добычи нефти и совершенствования технологии ее переработки. С развитием дизельного двигателя появилась необходимость в дизельном топливе, являющемся промежуточной фракцией нефти между керосином и мазутом.

К 1917 г. нефтеперерабатывающие предприятия России были сосредоточены в основном на Кавказе: в Баку их было 53, в Грозном – 6. Больше половины добывающих и перерабатывающих нефть предприятий принадлежала иностранному капиталу.

В 1828 г. нефтяная и нефтеперерабатывающая промышленность бывшего СССР завершили восстановительный период, вызванный последствиями гражданской войны. Началось интенсивное строительство новых нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). Большое народнохозяйственное значение имело открытие месторождений нефти и газа в Волго-Уральской нефтегазоносной области. С целью приближения НПЗ к центрам потребления нефтепродуктов были построены заводы в Ишимбае, Уфе, Саратове, Краснодаре, Орске, Одессе, Херсоне и Хабаровске. Взамен устаревших кубовых батарей на НПЗ внедрялись высокопроизводительные трубчатые установки прямой перегонки нефти (производительностью 500–600 тыс.

т в год), термического крекинга мазутов, производства авиационных и автотракторных масел. В годы Великой Отечественной войны 1941 – 1945 гг. нефтеперерабатывающая промышленность обеспечивала фронт и тыл горючими и смазочными материалами.

В послевоенный период нефтеперерабатывающая промышленность страны развивалась быстрыми темпами (пропорционально темпам нефтедобычи), непрерывно повышались технический уровень и объемы производства. В 1951 г. были превзойдены довоенные показатели. Были построены и освоены НПЗ и нефтехимические комбинаты. Если до 1966 г. единичные мощности установок по первичной переработке нефти достигали 1–2 млн т в год, то в последующие годы вводились преимущественно высокопроизводительные, в т.ч. комбинированные установки мощностью 2–3 и 6 млн т в год. Увеличение объема переработки нефти (до 475 млн т в 1987 г.) сопровождалось существенным повышением качества нефтепродуктов: преимущественным становится выпуск малосернистого дизельного топлива, высокооктанового бензина, смазочных масел с эффективными присадками.

В предвоенный период нефтяная промышленность развивалась вместе со всей экономикой страны ускоренными темпами. Наряду с ростом добычи нефти в старейших нефтяных регионах – Баку и Грозном – быстро росла ее добыча и в других регионах. Одновременно развивалась и нефтепереработка (табл. 1.13, 1.14).

Таблица 1.14

Объемы переработки нефти в бывшем СССР в 1932–40 гг. (млн т)

Год	Переработка нефти	Производство нефтепродуктов		
		бензин	керосин	масла
1932	20,2	2,5	3,7	0,6
1937	26,4	3,0	5,8	1,6
1940	29,4	4,4	6,1	1,5

В предвоенные годы были построены 14 новых НПЗ (в Батуми, Ухте, Саратове, Туапсе и Орске в 1931–35 гг., Ишимбае, Уфе, Краснодаре, Хабаровске, Одессе, Херсоне, Бердянске и Москве в 1936–40 гг.).

В годы Великой Отечественной войны многие южные НПЗ были эвакуированы в восточные районы страны (в Сызрань, Красноводск, Гурьев, Комсомольск-на-Амуре, Пермь). Интенсивному развитию

нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности в военные и послевоенные годы способствовали открытию и освоению крупных месторождений нефти в Урало-Поволжье. Так, Ишимбайский НПЗ был пущен в 1936 г., всего через год после начала промышленной добычи нефти на востоке страны. На этом НПЗ впервые в промышленных масштабах была освоена технология переработки сернистых нефтей. В 1938 г. вступил в эксплуатацию Уфимский крекинг-завод – крупнейший в то время и оснащенный передовой в мире технологией химической переработки сернистых, а затем и высокосернистых нефтей Урало-Поволжья.

Велика роль бакинских, грозненских и восточных НПЗ в военные годы по обеспечению фронта и тыла страны топливом для самолетов, танков и других боевых и гражданских транспортных машин.

Нефтепереработка страны в послевоенные годы (1945–1970 гг.) получила дальнейшее значительное развитие строительством еще ряда новых мощных НПЗ в следующих городах: Салавате, Уфе (два), Самаре (два), Волгограде, Рязани, Омске, Ачинске, Ангарске, Киришах, Новополоцке и Мозыре (Белоруссии), Кременчуге (Украине). С открытием новых крупнейших месторождений нефти в Западной Сибири были расширены мощности старых заводов и построены новые НПЗ в Лисичанске (Украине), Мажейкяйе (Литве), Павлодаре и Чимкенте (Казахстане), Чарджоу (Туркмении) и др.

Велика роль в изучении химии углеводородного сырья и разработке методов его переработки отечественной науки. Традиционно высокий уровень научных исследований русских ученых в области химии нефти позволил создать теоретические основы и разработать эффективные технологические процессы переработки нефти. Классикой стали такие научные труды наших ученых, как «Научные основы переработки нефти» Л.Г. Гуревича, «Крекинг в жидкой фазе» А.Н. Саханова и М.Д. Тиличеева, «Избирательные растворители в переработке нефти» В.Л. Гурвича и Н.П. Сосновского, «Химический состав нефтей и нефтепродуктов» (коллектива работников ГрозНИИ), «Производство крекинг-бензинов» К.В. Кострина, «Химия нефти» С.С. Наметкина, «Введение в технологию пиролиза» А.Н. Буткова, а также учебники по технологии переработки нефти, написанные А.Ф. Добрянским, С.Н. Обрядчиковым, Н.И. Черножуковым, И.Л. Гуревичем и Е.В. Смидовичем. Классические работы в области химии и технологии нефти были выполнены Н.Д. Зелинс-

ким, В.Н. Ипатьевым, Б.А. Казанским, С.С. Наметкиным, Б.Л. Молдавским, К.П. Лавровским, Д.И. Орочко, А.В. Фростом, Н.А. Несмеяновым, А.Д. Петровым, С.Р. Сергиенко и Р.Д. Оболенцевым. Фундаментальные работы по химизму и механизму термических и каталитических процессов переработки нефти и нефтехимии выполнены Н.Н. Семеновым, А.А. Баландиным, С.З. Рогинским, Ф.Ф. Волькенштейном, Г.К. Боресковым, Г.М. Панченковым и др.

Вопросы

1. Какие отрасли промышленности входят в топливно-энергетический комплекс (ТЭК)?

2. Перечислите области применения горючих ископаемых в народном хозяйстве.

3. Укажите негативное воздействие ТЭК на окружающую среду.

4. Расскажите, каковы будут последствия для экономики страны и быта людей при прекращении добычи и переработки нефти, например, в связи с забастовкой нефтяников?

5. Каковы мировые извлекаемые запасы нефти, природного газа и твердых горючих ископаемых?

6. Сколько уникальных в мире и в России месторождений нефти, газа и угля можете назвать?

7. Назовите 10 наиболее крупных стран мира по извлекаемым запасам нефти, газа и угля.

8. Какова динамика мировой добычи нефти, газа и угля за послевоенный период?

9. Назовите 10 наиболее крупных нефте-, газо- и угледобывающих стран мира.

10. В каком году добывалось максимальное количество нефти в мире? Укажите причины снижения объемов ее добычи в последующие годы.

11. Примерно на сколько лет хватит извлекаемых запасов нефти и газа в мире при современных темпах их добычи?

12. Какова обеспеченность России энергоресурсами?

13. Укажите объемы добычи нефти, газа и угля в России за последние 10 лет.

14. Перечислите страны мира с развитой ядерной и гидроэнергетикой.

15. Укажите характерные особенности в структуре производства и потребления энергоресурсов в развитых капиталистических странах.

16. Какие геологические методы применяются при нефтеразведке?

17. Расскажите вкратце о принципе работы бурильной установки.

18. Перечислите системы эксплуатации и этапы разработки нефтяных месторождений.

19. Как добывают твердые горючие ископаемые?

20. Как осуществляют транспортировку нефти, газа и твердых горючих ископаемых?

21. Как и кем были пробурены первые промышленные скважины в США и России?

22. Перечислите этапы развития отечественной нефтяной и газовой промышленности.

23. В каких регионах бывшего СССР добываются нефть, газ и уголь?

24. Расскажите вкратце историю возникновения и развития отечественной нефтеперерабатывающей промышленности.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

*За долгое время
может произойти
лишь то, что
наиболее вероятно.
Эрнест Каан*

Проблема происхождения горючих ископаемых непосредственно связана с нерешенными до настоящего времени глобальными вопросами происхождения нашей планеты в целом, в том числе ее полезных ископаемых, а также возникновения жизни на Земле. Она всегда привлекала и продолжает привлекать глубокий интерес многих ведущих химиков, геологов, биологов, астрономов, физиков, экологов, философов и других представителей различных наук во всех странах мира. Естественно, раскрытие сокровеннейших тайн природы, связанных с химической эволюцией Земли с момента ее зарождения до сегодняшних дней, позволило бы вести целенаправленный, следовательно, более эффективный поиск полезных ископаемых и рационально использовать их на благо всего человечества. Можно надеяться, что в результате начатых ныне интенсивных химических исследований будут раскрыты в ближайшем будущем многие из важнейших тайн Вселенной. Тем самым принятые на вооружение современные гипотезы о происхождении горючих ископаемых, в том числе нефти и природного газа, превратятся в весьма полезные для практики научно обоснованные теории, обладающие высокой прогнозирующей способностью.

2.1. Основы геохимии

Геохимия – наука, изучающая химический состав Земли, распространенность в ней химических элементов, закономерности распределения их в различных геосферах, законы поведения, сочетания и

миграции (концентрации и рассеяния) элементов в природных процессах. Она является одной из теоретических основ поисков полезных ископаемых.

По современным космическим представлениям Земля как планета образовалась около 4,7 млрд лет назад из рассеянного в протосолнечной системе газопылевого вещества. В результате дифференциации вещества Земли под действием ее гравитационного поля и разогрева ее недр (за счет тепла ядерных превращений) возникли и затем развились различные по химическому составу, агрегатному состоянию и физическим свойствам оболочки – геосферы: ядро (в центре), мантия, кора (литосфера), гидросфера, атмосфера и магнитосфера.

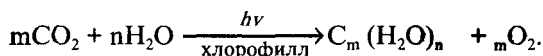
Первичная гидросфера (океан) образовалась путем конденсации паров мантийного материала и представляла собой кислый раствор из HCl , HF , H_3BO_3 , SiO_2 . В воде были растворены сернистый ангидрид, метан и углекислота.

Первичная атмосфера в основном состояла из углекислоты, к которой были подмешаны пары воды, аммиак, метан и в малых количествах инертные газы.

Ландшафт первых сухопутных участков земли был типично вулканический с крупными кратерами от бомбардировки метеоритами. Большие плоские пространства были покрыты вулканическими конусами. Обширные площади между вулканами занимал сравнительно неглубокий океан, в котором в виде островов поднимались цепи вулканических конусов. Климатические пояса, подобные современным, отсутствовали. Отсутствовал также в атмосфере озонный пояс. Первыми составными частями земной коры были лавы и массы рыхлого материка вулканического пепла. За счет выветривания этого материала возникли механические осадки.

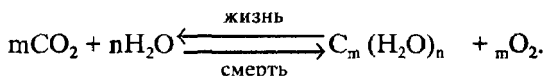
Решающее влияние на эволюцию всех сфер Земли, прежде всего на биосферу, оказали зарождение и последующее интенсивное развитие фотосинтеза зеленых растений, затем возникновение живых организмов. Развитие фотосинтеза приводило к выделению больших количеств свободного кислорода в гидросфере, затем в атмосфере и накоплению массы живого вещества сначала в океане, потом и на суше. Поглощаемый фотосинтезом углекислый газ постепенно убывал в атмосфере Земли. Аммиак и метан практически полностью исчезли из атмосферы в результате окисления. Земная атмосфера приобретала качественно новый, близкий к современному азот-

но-кислородный состав с небольшим количеством углекислого газа. Подобные процессы с изменением химического состава происходили как в морской воде, так и горных породах Земли. В морской воде в результате ускорения окислительных процессов кислоты превратились в соли металлов (хлориды, сульфаты натрия, калия, кальция и т.д.). С изменением pH морской воды менялись формы осаждения многих металлов (Fe, Mn, Cu и др.). В кислородной среде они начали осаждаться преимущественно в высших стадиях окисления. Возросшая масса живого вещества приводила к накоплению органического вещества в осадочных породах. Формировались морская, затем наземные флора и фауна. Происходил не только количественный рост биомассы, но и усложнение ее качественного состава. Эволюционировали новые виды организмов, использующие для построения внутреннего и внешнего скелета некоторые минеральные вещества, такие, как SiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 и др. В планетарном масштабе фотосинтез – это мощный процесс, вовлекающий в кругооборот огромные массы вещества Земли. С химической точки зрения, фотосинтез представляет собой окислительно-восстановительную реакцию превращения зелеными растениями и фотосинтезирующими микроорганизмами (ферментами и др.) лучистой энергии Солнца в энергию химических связей органических веществ:



Фотосинтез – единственный из всех типов химических реакций (термических, каталитических, ферментативных, радиационных и фотохимических), позволяющий при мягких термобарических параметрах биосферы осуществить невероятную, с точки зрения термодинамики химическую реакцию, протекающую с увеличением свободной энергии. Он обеспечивает прямо или косвенно доступной химической энергией все земные организмы и, как будет показано ниже, является источником образования горючих ископаемых. Обратный фотосинтезу процесс представляет собой знакомую всем нам химическую реакцию горения твердых, жидких и газообразных горючих ископаемых с выделением большого количества энергии. Следовательно, растительный и животный мир, а также органические горючие ископаемые Земли есть не что иное, как аккумулированная энергия Солнца! На современном этапе эволюции Земли ежегодно в результате фотосинтеза образуется 150 млрд т органи-

ческого вещества, усваивается 300 млрд т CO_2 и выделяется около 200 млрд т свободного кислорода. Благодаря только фотосинтезу в первичной атмосфере Земли появился кислород, возник озоновый экран, создались условия для биологической деятельности. При гибели организма происходит обратный процесс – разложение органических веществ путем окисления, гниения и т.д. с образованием исходных веществ фотосинтеза. Отсюда фотосинтез, как обратимую биофотохимическую реакцию, можно записать следующим образом:



Этот процесс в биосфере Земли находится в состоянии динамического равновесия, а участвующие в нем вещества – в постоянном кругообороте. Только небольшая часть продукта фотосинтеза (менее 1%) выводится из кругооборота, преобразуясь в залежи горючих и негорючих ископаемых.

Жизнь на Земле является самым выдающимся процессом, поглощающим самую живительную энергию Солнца и вводящим в движение и круговорот практически все химические элементы. Пространство Земли, где могут существовать живые организмы в любых возможных концентрациях, – есть биосфера. Она включает в себя гидросферу, верхнюю часть литосферы и нижнюю часть атмосферы (ниже озонового экрана). Выдающийся вклад в развитие геохимии и представлений о биосфере внес академик В.И. Вернадский.

В эволюции земной коры, в том числе в процессах седиментации и осадочного рудообразования, большую роль сыграли живые организмы, способные концентрировать отдельные элементы биосферы. Эту способность В.И. Вернадский назвал концентрационной функцией. Так, в растениях концентрируются: кремний в $10^3 - 10^5$, фосфор – в 10^5 , марганец – в $10^3 - 10^4$ раз больше, чем в морской воде. Многие металлы в клетках растений образуют комплексные соединения (например, порфириновые) – содержание этих металлов достигает величины в десятки и сотни тысяч раз больше, чем в окружающей среде питания. Естественно, что после гибели растений и животных большая часть концентрированных ими элементов участвовала в образовании полезных ископаемых.

Следует отметить, что эволюционные процессы в геосферах Земли происходили не изолированно, а в теснейшей взаимосвязи. Одна-

ко о том, какие и как происходили эволюционные процессы за столь длительный и многомиллиардный период существования Земли, можно судить только по единственному «документу», выданному лишь литосфере. Изучением состава, строения и закономерностей образования горных пород занимается наука литология.

В зависимости от условий происхождения горные породы подразделяются на магматические, осадочные и метаморфические.

Магматические породы образуются в результате застывания первоначально расплавленной магмы – они сложены преимущественно силикатными и алюмосиликатными минералами. Магматические породы являются либо рудами ценных металлов, либо используются в качестве поделочных камней, строительных материалов и т.д.

Метаморфические породы возникают в результате качественного изменения магматических и осадочных пород под воздействием высоких давлений и температур. Так, глины по мере погружения на глубину уплотняются и превращаются в глинистые сланцы, а кварцевые пески и песчаники – в кварциты. Известняки превращаются в мраморы. В метаморфических породах содержатся многие ценные полезные ископаемые – железо, медь, свинец, цинк, золото, олово, вольфрам и др.

Глубина залегания осадочных пород Земли сильно варьирует от 2 – 3 км в платформенных областях (с плоским рельефом) и до 12 км в континентальных впадинах, отличаются пористостью и высокой проницаемостью для жидкостей и газов. Они отлагались в пласты в определенной хронологической последовательности, погребая окаменелые остатки древних животных и растений. На основании этого выделяют геохронологические эры и периоды, характерные для различных форм жизни (табл.2.1). Возраст горных пород для этой цели определяют радиологическими методами, основанными на изучении радиоактивного распада некоторых химических элементов (изотопов урана, углерода, свинца, кальция и др.).

Осадочные породы в зависимости от происхождения подразделяются на обломочные, глинистые, химические и биохимические. Обломочные породы – продукты механического разрушения исходных пород (пески, песчаники). Глинистые породы, обладающие высокой пластичностью и низкой водопроницаемостью, состоят в основном из мельчайших минеральных частиц (с размерами 0,001–0,01 мм), окислов кремния (30 – 70% масс.) и алюминия (10 – 40% масс.), их главные компоненты – кремнезем и глинозем. Химичес-

Таблица 2.1

Геохронологическая шкала

Эра и период		Начало периода, млн лет
Кайнозой	четвертичный	1.5
	неоген	25
	палеоген	67
Мезозой	мел	137
	юра	195
	триас	230
Палеозой	пермь	285
	карбон	350
	девон	410
	силур	440
	ордовик	500
	кембрий	570
Докембрий	поздний	1750
	средний	2600
	ранний	3800
Самые древние породы		3800
Образование Земли		4600
Конденсация солнечной туманности		4600-4750

кие породы образуются в результате осаждения солей в высыхающих замкнутых водоемах (гипс, соль), а биохимические – за счет деятельности и концентрации скелетов живых организмов биосферы, как, например, мел, известняк, торф, каменный уголь и др. Следует отметить, что продукты механического и химического разрушений горных пород не всегда остаются на месте первоначального их образования, а преимущественно переносятся водой, ветром, ледниками на большие расстояния и откладываются в морях, океанах и озерах. Например, установлено, что река Желтая в Китае каждую весну сплавляет в море 29 млн м³ осадков в сутки! Если учесть количество

малых и больших рек на земном шаре, то нетрудно представить себе глобальные масштабы уноса в море поверхностного слоя суши за миллионы лет! Так, ученые подсчитали, что остров Великобритании понижается на 1 мм всего за 9 лет. Если поверхность острова будет разрушаться с такой же скоростью, то через миллион лет Великобритания исчезнет с лица Земли, затонув в море.

Осадочные породы первоначально состояли исключительно из неорганических веществ – глины и песка. Именно таков был состав осадочного слоя в докембрийские периоды химической (неорганической) эволюции Земли продолжительностью 4 млрд лет. Возникновение жизни существенно ускорило химическую эволюцию (органическую) Земли. Продолжительность последующих периодов с момента возникновения простейших примитивных организмов до нынешней высокоорганизованной жизни составила всего около 570 млн лет. Так, в исторической последовательности, этап за этапом, на дне морей возникли осадки толщиной в сотни и тысячи метров. В результате осадкообразования и происходивших тектонических процессов земная поверхность изменялась настолько, что исчезали моря и окаменевшие остатки растений и животных оказывались на суше. Появилась возможность по этим окаменелостям восстановить картины эволюции жизни на Земле, установить климатические условия биосферы в простые геологические эпохи и составить историческую географическую карту материалов и океанов.

2.2. Основы биогеохимии

Биогеохимия – раздел геохимии, изучающий химический состав живого вещества и геохимические процессы, протекающие в биосфере при участии живых организмов.

Основные химические элементы (биогенные), входящие в состав высушенных растений, это кислород ($\approx 44\%$ масс.), углерод ($\approx 50\%$ масс.), водород ($\approx 6\%$ масс.), в малых количествах азот, сера, хлор, кальций, калий, натрий и так называемые микроэлементы (Al, Fe, Cu, Mn, Zn, Mo, Co и др.), необходимые для обеспечения их нормальной жизнедеятельности. Содержание влаги составляет в среднем около 90% масс. в зеленой массе и $\approx 60\%$ масс. в древесине.

Живые организмы отличаются от неживых объектов обменом веществ, способных к размножению, росту, развитию, активной ре-

гуляции своего состава и функций, приспособляемостью к среде существования, наследственностью, естественным отбором и т.п.

Изучением флоры различных геологических периодов установлено, что живые организмы впервые появились в морях докембрия. Это были простейшие организмы – бактерии, одноклеточные водоросли, называемые планктоном, пассивно переносимые волнами и течениями.

На протяжении кембрия и ордовика биологическая эволюция происходила в пределах гидросферы: появились сине-зеленые, затем бурые водоросли, достигающие громадных размеров, прикрепляющиеся ко дну бассейна. Эволюция наземной растительности началась в силуре: появились сосудистые (мхи) и споровые растения, приспособленные извлекать воду с питательными веществами из почвы. В девоне возникли древние папоротники. В карбоновый период наземная растительность достигла более высокого уровня эволюционного развития как в количественном отношении, так и по своему разнообразию. Данный период характеризуется исключительно пышным развитием флоры, которое происходило в теплых влажных районах, соответствующих тропическому климату.

Групповой химический состав растений. Все живые организмы состоят в основном из следующих четырех классов органических веществ: углеводов, липидов, белков и лигнина.

Углеводы – это обширный класс органических соединений с эмпирической формулой $C_n(H_2O)_m$, образование которых связано с процессом фотосинтеза. Углеводы в растениях находятся в виде моносахаридов (глюкоза – $C_6H_{12}O_6$), олигосахаридов (крахмал) и полисахаридов (целлюлоза – $C_6H_{10}O_5)_n$, где $n > 10\ 000$. Целлюлоза – основной строительный материал растительных тканей, выполняет в растениях опорные функции и придает им механическую прочность. По распространенности органических веществ на земном шаре она занимает первое место.

Липиды – органические вещества, предназначенные для создания энергетического резерва. К ним относятся жиры, воски, смолы.

Жиры – сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот с нормальной цепью и четным числом атомов углерода от C_{16} до C_{22} .

Воски – смесь сложных эфиров высших монокарбоновых кислот с 23 – 24 атомами углерода и высших одноатомных спиртов нормального строения с четным числом углеродных атомов в молекуле от 24

до 34. Они покрывают тончайшим слоем стебли, листья и **оболочки** спор растений, предохраняя их от внешних воздействий.

Смолы – смесь циклических и ациклических терпенов и их кислородных производных – спиртов, альдегидов, кислот и эфиров. Они выполняют защитную функцию в растениях и находятся в них в виде растворов в эфирных маслах, называемых бальзамами. Растения при повреждении обильно выделяют смоляные экстракты, быстро густеющие на воздухе в результате испарения эфирных масел.

Белки – природные высокомолекулярные соединения, являющиеся структурной основой всех живых организмов. К ним относятся ферменты – катализаторы многочисленных реакций в живых организмах, дыхательные пигменты, многие гормоны. Число встречающихся в природе белков крайне велико, их частью являются α -аминокислоты $H_2N - CH(R) - COOH$, где R – углеводородный радикал алифатического или ароматического ряда, либо гетероциклический радикал, содержащий серу и азот. Различие в химическом строении белков обусловлено количеством и порядком чередования аминокислот в молекуле. Белковые молекулярные цепочки располагаются в пространстве в виде спирали или волокон. Главная особенность белков – способность самопроизвольно формировать пространственную структуру, свойственную только данному виду растения, т.е. они обладают «памятью»: макромолекулы белков могут «записать», «запомнить» и передать «наследству» информацию. В этом состоит химический механизм самовоспроизведения.

Лигнин – это полимер ароматической природы, является по распространенности вторым после целлюлозы. Он построен из кислородных производных фенилпропана, содержит гидроксильные (спиртовые и фенольные) и карбонильные группы. Лигнин играет роль цементирующего вещества, склеивающего пучки целлюлозных волокон для придания устойчивости стеблям и стволам. Образование лигнина характерно только для сосудистых растений.

Кроме перечисленных выше органических веществ в растениях, особенно в высших, содержатся в малых количествах хиноны – биологически активные вещества (лекарства), каратиноиды – красители, хлорофиллы – ответственные за фотосинтез и порфирины – ферменты (комплексные металлоорганические соединения из микроэлементов), регулирующие окислительно-восстановительные процессы в клетках.

По групповому химическому составу водная растительность существенно отличается от высших наземных растений. У наземных растений главными составными частями являются целлюлоза (30 – 50% масс.) и лигнин (15 – 25% масс.). Водная растительность не содержит лигнина и состоит из белков (до 50% масс.), углеводов (до 40% масс.) и липидов (до 30% масс.).

2.3. Основные положения теорий органического происхождения твердых горючих ископаемых

Относительно механизма происхождения твердых горючих ископаемых – твердых каустобиолитов – в настоящее время среди ученых нет разногласий: практически все однозначно трактуют углеобразование как длительный био- и геохимический процесс глубокого преобразования остатков древних растительных и животных организмов. В зависимости от состава исходного растительного материала (т.е. по генетическому признаку) твердые каустобиолиты классифицируют на гумусовые (иногда называют гумитовые), сапропелитовые и смешанные угли. Исходным растительным материалом для образования гумусовых углей являются разнообразные наземные, в основном высшие растения, богатые лигнином и целлюлозой, а для сапропелитовых углей – водная растительность (планктон, водоросли) и микроорганизмы, богатые жирами и белками. Смешанные угли представляют собой продукт превращения различной наземной и водной растительности и представителей животного мира.

Процессы углеобразования из исходных органических материалов протекают последовательно в несколько стадий: торфяная (торфогенез), бурогольная (диагенез), каменноугольная (метагенез) и антрацитовая (табл. 2.2).

Первая стадия углеобразования – торфогенез представляет собой длительный биохимический процесс преобразования растительного материала в торф при малом доступе воздуха или его отсутствии, т.е. в анаэробных условиях. Такой процесс, названный гнилостным брожением, может происходить, когда растения целиком пропитаны водой или погружены в нее (в торфяных болотах) или покрыты слоем земли. Торфяные болота и ныне занимают огромные

**Стадии метаморфизма углей, их элементный состав и выход летучих,
% масс. от органической массы**

Стадия углеобразования		Продукты метаморфизма растений	
		наземных	водных
1	Торфяная стадия	Торф	Сапропелит
	Торфогенез (гумификация)	С -50.. .62,5	С-49...60
		Н -5,2.. .6,4	Н-6...10
		О-28,9...40	О-25...41
		Л -70	Л-80
2	Буроугольная стадия	Бурый уголь	Сапропель
	Диогенез (углефикация)	С -65.. .79,5	С -69.. .76
		Н- 4,5.. .6,6	Н- 10.. .11
		О- 11, 2.. .29,1	О-12.. .21
		Л -40.. .67	Л-60...85
3	Каменноугольная стадия	Каменный уголь	Богхед
	Метагенез (карбонизация)	С -80.. .95	С -72.. .83
		Н-3,4...6,3	Н-8,5...11
		О-3...15	О-5...12
		Л -8.. .42	Л -48
4	Антрацитовая стадия	Антрацит	Антрацит
	Метаморфи зм (глубокая карбонизация)	С-91...97	С-91...97
		Н-1,3...3	Н-1,3...3
		О-1...2	О-1...2
Л-2...10	Л-2...10		
5	Графитовая стадия	Графит	
	Ультраметаморфизм (графитизация)	С -99... 100	

площади в ряде регионов страны и за рубежом. В результате торфогенеза содержание углерода в органической массе повышается, а кислорода – уменьшается. Эта тенденция сохраняется и при последующих стадиях метаморфизма углей.

Сравнивая групповой химический состав исходного растительного материала и торфа, можно заметить, что из биомассы торфообразователя полностью исчезают белки и основная часть углеводов – лигнины – претерпевают незначительные превращения. Появ-

ляются продукты микробиологического и биохимического синтеза – гуминовые кислоты. По этому признаку торфогенез называют биохимической гумификацией. По содержанию гумуса определяют степень разложения торфа. Различают торфы низкой (до 25%), средней (20 – 30%) и высокой (более 35% масс.) степени разложения. Вследствие довольно высокого содержания кислорода торф обладает, подобно древесине, способностью удерживать большое количество воды (40 – 50% масс.). Кроме того, в торфе содержится много минеральных негорючих примесей. В результате торф обладает, подобно дровам, малым запасом тепла на единицу массы и может использоваться как топливо (или удобрение) лишь вблизи от места добычи. В отличие от гумусового торфа сапропелиты не содержат гумусовых кислот, вызывающих появление черных вод. В сапропелите происходит некоторое обогащение водородом в результате развития восстановительных процессов.

Во второй стадии метаморфизма углей – диагенезе – биохимическая деятельность затухает, и превращение торфов в бурые угли происходит при повышающихся термобарических условиях в зависимости от глубины залегания углей. Основным направлением процесса углефикации является дальнейшее накопление углерода и потеря кислорода в результате термодеструкции. В составе образовавшихся бурых углей сохраняются еще в значительных количествах гумусовые и другие карбоновые кислоты, придающие им кислотный характер.

В третьей и последующих стадиях метаморфизма углей – каменноугольной и антрацитовой – происходят дальнейшие процессы их карбонизации при повышенных температурах (300 – 450°C) и давлениях (30 – 40 МПа). Каменные угли принято подразделять по выходу летучих на следующие промышленные марки: длинно-пламенные Д (39%), газовые Г (36%), жирные Ж (30%), коксовые К (20%), отошенно-спекающие ОС (15%), тощие Т (12%), полуантрациты ПА (11%) и антрациты А (7% масс.).

Горючие сланцы – разновидность каустобиолитов, в составе которых негорючая минеральная масса преобладает над органическим веществом. В сущности они представляют собой осадочные органо-минеральные породы, содержащие сапропелитовые или гумусосапропелитовые органические вещества преимущественно морского генезиса.

2.4. Современные представления о происхождении нефти

Если по проблеме происхождения твердых горючих ископаемых среди ученых нет разногласий, то такого единства мнений относительно нефти, как ни странно, до сих пор не достигнуто. Со времен М.В. Ломоносова (1757 г.) выдающиеся ученые мира пытаются решить эту проблему, но до сегодняшнего дня нет однозначного ответа, нет общепризнанной теории происхождения нефти. Дискуссии ведутся вокруг двух гипотез: нефть – биогенного происхождения, т.е. производная от растений и животных, и нефть – неорганическая, образовавшаяся в земных глубинах и по трещинам поднимавшаяся вверх и напитавшая пористые пласты.

По мнению М.В. Ломоносова, впервые предложившего гипотезу об органическом генезисе нефти, она образовалась под воздействием «подземного огня на окаменелые угля», в результате чего возникли асфальты, нефти и «каменные масла».

Основоположник гипотезы минерального происхождения нефти Д.И. Менделеев (1876 г.) утверждал, что нефть образуется на больших глубинах при высокой температуре вследствие взаимодействия воды с карбидами металлов.

Различные концепции «неорганической» гипотезы (карбидная, магматическая, вулканическая, космическая, плазменная, механическая, взрывная и др.) развивали и отстаивали А. Гумбольдт, М. Бергто, С. Клоэн, Ю. Коста, Э. Штебер, В.Д. Соколов, Н.А. Кудрявцев, В.Б. Порфирьев, И.В. Гринберг, П.Н. Кропоткин, Б.М. Валяев, А.А. Воробьев и др. Большой вклад в развитие «органических» идей внесли К. Энглер, Г. Гефер, Н.Д. Зелинский, В.И. Вернадский, И.М. Губкин, А.Д. Архангельский, О.Г. Сарохтин, Н.Б. Вассоевич, М.К. Каменко, В.В. Вебер, И.О. Брод, А.А. Трофимук, А.А. Бакиров, А.А. Карцев, А.Э. Канторович, Г. Крейчи-Граф, У. Коломбо, А.И. Леворсен, Т. Тиссо, А. Траск и др.

За прошедшие два столетия после М.В. Ломоносова накопилось огромное количество химических, геохимических и геологических данных по проблеме происхождения нефти. В настоящее время преобладающая часть ученых считает наиболее обоснованными представления об органическом генезисе нефти. В пользу «органической» гипотезы неоспоримо свидетельствуют обнаруженная поразительная генетическая связь между групповыми компонентами нефти,

твердых горючих ископаемых и исходных материнских веществ (биологический аргумент), а также прямые эксперименты по органическому синтезу нефти, подобной природной. Так, в нефтях обнаружен ряд органических соединений, являющихся как бы «биогенными метками» от исходного материнского вещества. К таковым относятся: порфирины – структурные фрагменты хлорофилла и гемоглобина животных; изопреноидные углеводороды, например $C_{20}H_{42}$ с одним лишь идентичным природному изомером из 366 тыс. теоретически возможных изомеров; гоманоиды, свойственные сине-зеленым планктонным водорослям; нормальные парафины C_{17} и выше с преобладающим нечетным числом атомов углерода над четным; битуминозные вещества с идентичными хроматографическими пиками, масс-спектрами и изотопным составом; микроэлементы с идентичным распределением металлов, прежде всего Ni и V; сероорганические соединения со сходным изотопным составом серы и др. Следует особо отметить такой убедительный геохимический аргумент в пользу органической концепции, как оптическая активность – одно из фундаментальных свойств, общих для живого вещества и продуктов его преобразования. Установлено, что нефти минерального синтеза в отличие от биогенного не обладают оптической активностью. Геологическим аргументом в пользу органической концепции является и то обстоятельство, что подавляющая часть залежей нефти сосредоточена именно в осадочных породах Земли. Известный геолог профессор А.А. Бакиров оценивает следующим образом распределение запасов нефти (в % масс, от мировых запасов) по отложениям горных пород: докембрия – очень мало, палеозоя – 6,8, мезозоя – 68 и кайнозоя – 25,2. Не случайно, что значительные геологические открытия мировых залежей нефти осуществлялись исходя из органических воззрений в геолого-поисковых работах.

Убедительным (космическим) аргументом в доказательство биогенного синтеза нефти являются результаты исследований, полученных межпланетными автоматическими станциями Венера-5, -6, -7 и американскими станциями, показавшие полное отсутствие углеводородов на Венере и Марсе, где нет биосферы, хотя в атмосфере этих планет содержится в значительных количествах двуокись углерода.

Для подтверждения возможности органического синтеза нефти были проведены прямые лабораторные экспериментальные исследова-

дования (технологический аргумент). Так, еще в 1888 г. немецкий химик К. Энглер впервые в мире произвел перегонку рыбьего жира при давлении 1 МПа и температуре 42°C и получил 61% масс. масла плотностью 0,8105, состоящего на 90% из углеводов, преимущественно парафиновых от C₅ и выше. В тот же период им были получены углеводороды из растительных масел: репейного, оливкового и др. В 1919 г. академик Н.Ф. Зелинский произвел перегонку сапропелита оз. Балхаш и получил 63,2% смолы, 16% кокса и 20,8% газа. Газ состоял из метана, окиси углерода, водорода и сероводорода. После вторичной перегонки смолы были получены бензин, керосин и тяжелые масла, в состав которых входили парафиновые, нефтеновые и ароматические углеводороды. В 1921 г. японский ученый Кобаяси получил искусственную нефть при перегонке рыбьего жира без давления, но в присутствии катализатора – гидросиликата алюминия. Подобные опыты были проведены затем и другими исследователями. Было установлено, что природные алюмосиликаты – глины – являются катализатором в химических реакциях нефтеобразования. Академик А.Д. Архангельский глинистые породы назвал нефтепроизводящими, или нефтематеринскими. Подтверждающие органическую концепцию нефтесинтеза дали также исследования самих осадочных пород различного геологического возраста на присутствие углеводов. Органические вещества в пределах 0,2 – 0,9% от массы осадочных пород были обнаружены во всех осадочных образованиях – от докембрия до современных осадков, причем глины оказались в среднем в 2 – 4 раза богаче органическим веществом, чем пески и карбонаты. Более богатыми органикой оказались глинистые породы нефтегазоносных провинций. Так, глины девонских отложений Волго–Урала и юрских отложений Западной Сибири содержали до 10 – 15% органического вещества. Исследования химического состава органических веществ осадочных пород, определяемого по степени растворимости в различных растворителях, показали, что они состоят из битумоидов (10 – 15%), гуминовых кислот (15 – 20%) и на 70 – 80% из нерастворимого органического остатка – керогена, по составу сходного с углями. В битумоидах содержится до 55% жидких и твердых углеводов всех трех классов. Очевидно, содержание керогена в осадочных породах будет зависеть от состава исходного материнского вещества: его выход будет больше из наземной растительности, чем из морской.

В последнее время углеводороды в малых количествах (долях процента на сухое органическое вещество) обнаружены непосредственно в составе растительных и животных организмов.

Расчеты показали, что в осадочных породах континентов и на дне океанов в составе органического вещества содержится порядка 10^{16} т рассеянных углеводородов (микронепти), что более чем в 100 раз превышает все открытые и прогнозные мировые запасы макро-непти, газа и углей. Кроме того, огромное количество рассеянной нефти содержится в растворенном состоянии в подземных водах – постоянных ее попутчиках. Отсюда следует вывод о том, что только незначительная часть – менее 1% рассеянной нефти добирается до «финиша» и образует месторождения, представляющие промышленное значение. Наличие керогена в осадочных породах можно рассматривать как аргумент, свидетельствующий о существовании рассеянных углей в количествах, во много раз превышающих их запасы в крупных месторождениях. К сожалению, рассеянные угли, в отличие от нефти и газа, не могут мигрировать по пластам и накапливаться в подземных резервуарах. Этот же факт можно рассматривать как аргумент в пользу совместного образования каустобиолитов на ранних химических стадиях превращений исходного материнского органического вещества.

В последние годы у нас и за рубежом проводились комплексные исследования более детального химизма нефтеобразования в условиях, максимально моделирующих природный нефтесинтез (за исключением длительности опытов по причине отсутствия у исследователей времени продолжительностью в миллион лет). В результате установлены общие закономерности образования основных классов углеводородов нефти из отдельных групповых компонентов растений и животных организмов, а также продуктов их первичных превращений (химический аргумент).

В частности, была экспериментально доказана возможность гидротермального превращения материнского органического вещества в углеводороды нефтяного ряда при температурах 350–400°C (т.е. при сверхкритических) и давлениях более 5 МПа. При этих условиях вода обладает такой же растворяющей способностью, как ацетон при 25°C, и действует не только как растворитель, но и как реагент, а в присутствии растворенных кислот и щелочей – как катализатор*.

*Нефтехимия. Т. 41, №4. 2001.

Образование нефти непосредственно из CO_2 и H_2O , из которых состояла материнская атмосфера Земли, термодинамически без фотосинтеза невозможно («термодинамический» аргумент). Теоретически более вероятна возможность образования нефти в земных глубинах взаимодействием воды с карбидами металлов. Единственное, но не убедительное доказательство этому, являющееся козырной картой сторонников «неорганической» концепции, – это нефтеподобная жидкость, получаемая в лабораторных условиях по карбидному синтезу, но принципиально отличающаяся по качеству от природной нефти (как, например, сливочное масло от маргарина). Кроме того, на наш взгляд, карбиды металлов могли образоваться в природе в результате взаимодействия карбидообразующих металлов с органическими веществами при термобарических условиях подземелья. В таком случае карбидный синтез углеводородов есть не что иное, как промежуточная каталитическая стадия (вторичная реакция) суммарного биогенного процесса рождения нефти. Ведь из теории катализа известно, что металлы (и не только металлы) – катализаторы ускоряют химические реакции, образуя с участниками химического процесса промежуточные химические соединения, но при этом не изменяя равновесия реакций (физико-химический аргумент).

Можно считать, что у сторонников «неорганической» концепции на происхождение нефти нет научно обоснованных «алиби», чтобы опровергнуть органиков-оппонентов. В то же время нельзя и полностью игнорировать вероятность неорганического синтеза нефти. Академик И.М. Губкин признавал возможность такого происхождения нефти, но в ограниченных количествах. Еще в 1927 г. академик В.И. Вернадский утверждал, что «хотя теории неорганического генезиса нефтей еще существуют и имеют последователей между учеными, но неуклонно становится ясным, что к большим скоплениям и нефтяным областям они не приложимы».

Таким образом, имеющихся на сегодня результатов химических, геохимических, биологических и космических исследований более чем достаточно, чтобы считать концепцию органического происхождения нефти научно аргументированной теорией. Те немногие геологические факты, которые пока трудно объяснить с позиций этой теории, например, обнаружение нефти вне осадочных пород, следует рассматривать как исключительные, учитывая сложность и многообразие химического синтеза от исходной биомассы до природной нефти и использовать их для установления более полной картины в рамках органической теории происхождения не только нефти, но и каустобиолитов в целом.

2.5. Основные положения современной органической теории происхождения нефти

Нефтеобразование по механизму имеет много общего с углеобразованием, является длительным сложным многостадийным биохимическим, термокаталитическим и геологическим процессом преобразования исходного органического материала – продукта фотосинтеза – в многокомпонентные непрерывные смеси углеводородов парафинового, нафтенового, ароматического рядов и гибридного строения. В отличие от генезиса твердых горючих ископаемых нефтесинтез включает дополнительно осадочно-миграционные стадии с накоплением первоначально рассеянной по осадочным породам микронефти в природных резервуарах макронепфти. По этому признаку термин «месторождение» вполне справедливо применять только к твердым горючим ископаемым, но по отношению к нефтям и природным газам не имеет буквального смысла как места их рождения. Более правильно употреблять термины «залежи» нефти или «залежи» газов. Не исключено, что каустобиолиты как твердые, так и жидкие и газообразные, первоначально на химических стадиях их синтеза имели общую «родину», затем расслоились и разошлись по новым «квартирам». В настоящее время по генетическому признаку в качестве близких «родственников» природных нефтей признают сапропелитовые угли. Следовательно, нефть, природный газ, сланцы, сапропелитовые угли и богхеды, исходным материалом для синтеза которых являются водная растительность (планктон, водоросли, бентос) и микроорганизмы, генетически взаимосвязаны и образуют группу сапропелитовых каустобиолитов. А торф, бурые и каменные угли и антрацит принадлежат к группе гумусовых каустобиолитов. На наш взгляд, в процессе образования нефти, особенно природного газа, может в принципе участвовать и легко разрушаемая биоорганизмами часть органики (например, липиды и белки) наземной растительности.

Рассмотрим теперь основные этапы многостадийного процесса нефтеобразования в природе. Академик А.А. Трофимук, дополнив и уточнив основополагающие взгляды академика И.М. Губкина в свете новейших мировых достижений науки о нефти, предложил выделить 5 основных стадий осадконакопления и преобразования органики в нефть.

Первая стадия – осадконакопление. После отмирания остатки растительных и животных организмов выпадают на дно морских или озерных бассейнов и накапливаются в илах, рассеиваясь среди привнесенных или образуемых на месте минеральных осадков.

Вторая стадия – биохимическая, подобная торфогенезу в процессах углеобразования. Накопленный на дне бассейнов глубиной в несколько метров органический осадок медленно преобразуется, уплотняется, частично обезвоживается за счет протекания биохимических процессов в условиях ограниченного доступа кислорода. Этот процесс сопровождается выделением углекислоты, воды, сероводорода, аммиака и метана. Осадок одновременно пополняется, хотя незначительно, углеводородами нефтяного ряда за счет биосинтеза их в телах бактерий и образования из липидных компонентов. В керогене несколько возрастает содержание углерода и водорода за счет деструкции периферийных гетероорганических функциональных групп молекулярной структуры органического вещества.

Третья стадия – протокатагенез. Пласт органических осадков медленно со скоростью 50–300 м/млн лет опускается на глубину до 1,5–2 км, обуславливаемую скоростью прогибания земной коры и возрастом осадочного слоя. Пласт сверху покрывается слоем новых молодых осадков. По мере погружения в пласте медленно повышаются давление и температура (подъем температуры на 1°C примерно за 60 – 400 тыс. лет). Биохимические процессы вследствие гибели микроорганизмов полностью затухают. При мягких термобарических параметрах в пласте (температура 50–70°C) активного процесса нефтеобразования не происходит, поскольку любое самое продолжительное геологическое время (вплоть до 400–600 млн лет) не может компенсировать недостаток температуры. Концентрация битуминозных веществ возрастает незначительно.

Четвертая стадия – мезокатагенез: осадок погружается на глубину 3–4 км, температура возрастает до 150°C. Органическое вещество подвергается активной термokatалитической деструкции с образованием значительного количества подвижных битуминозных веществ – до 30% масс, на исходный кероген сапропелитового типа. Битумоиды содержат уже практически весь комплекс углеводородов нефтяного ряда. Эта стадия деструкции значительной части керогена с образованием преобладающей массы нефтяных углеводородов, по предложению Н.Б. Вассоевич, получила название главной фазы нефтеобразования (ГФН). Одновременно с образованием (ге-

нерацией) основного количества углеводородов в ГФН происходит отгонка за счет перепада давления и эмиграционный вынос вместе с газом и водой битумоидов керогена из глинистых и карбонатно-глинистых уплотняющихся осадков в проницаемые песчаные пласты-коллекторы и далее в природные резервуары макронефти. В начале ГФН скорость генерации рассеянной нефти еще преобладает над скоростью ее эмиграции, в результате с ростом глубины наблюдается значительное обогащение органического вещества битуминозными компонентами. При дальнейшем погружении осадочных пород процесс генерации углеводородов постепенно затухает вследствие израсходования основной части керогена, а скорость их эмиграции возрастает. В результате при дальнейшем росте глубины погружения нефтематеринских пород интенсивность (скорость) генерации микронефти снижается и ГФН завершается.

При эмиграции микронефти из глинистых нефтематеринских пород в прилегающие к ним пласты пористых водонасыщенных песчаников возникает хроматографическое разделение образовавшейся смеси жидких и газообразных углеводородов. Глинистый пласт представляет собой естественную хроматографическую колонку, а газы и низкокипящие углеводороды выполняют роль элюента. В природной хроматографической колонке происходит частичная задержка асфальтосмолистых веществ. В песчаный коллектор выносятся смесь нефтяных углеводородов с содержанием 5 – 10% асфальтосмолистых веществ. Это, по существу, уже есть настоящая нефть.

Пятая стадия – апокатагенез керогена – на глубине более 4,5 км, где температура 180 – 250°С. Органическое вещество исчерпало свой нефтегенерирующий потенциал, продолжает реализовываться метаногенерирующий потенциал, благодаря чему эта стадия получила наименование главной фазы газообразования (ГФГ). С ростом глубины осадочных пород ниже ГФН нефть становится более легкой с преобладанием доли алканов, обогащается низкокипящими углеводородами; залежи нефтей постепенно исчезают, замещаются сначала газоконденсатами, затем залежами природного газа, состоящего преимущественно из метана. Нефть, попав при эмиграции близко к поверхности, теряет легкие фракции, окисляется и утяжеляется. Она характеризуется повышенной плотностью, низким содержанием бензиновых фракций и высоким содержанием асфальтосмолистых веществ.

Вопросы

1. Дайте определение науке геохимия. Охарактеризуйте с позиции геохимии Землю как планету.
2. Каково значение фотосинтеза в эволюции Земли?
3. Дайте определение науке литологии и классификацию горных пород.
4. Перечислите геохронологические эры и периоды и укажите их продолжительность.
5. Дайте определение науке биогеохимия.
6. Каков групповой химический состав растений?
7. Как образуются твердые горючие ископаемые?
8. Какова сущность основных химических и геологических аспектов неорганической гипотезы происхождения нефти и газа?
9. Перечислите научно обоснованные аргументы органической концепции нефтесинтеза.
10. Перечислите основные этапы процесса органического нефтеобразования.
11. Каково ваше личное мнение относительно механизма нефтеобразования?
12. Возможно ли без фотосинтеза образование горючих ископаемых?
13. Как изменяются температура и давление по глубине земли?
14. Какова роль подземных вод, сопутствующих нефти?
15. Можно ли написать дополнительно другие реакции неорганического и органического синтеза углеводородов?
16. Какова термодинамическая вероятность синтеза углеводородов из H_2O и CO_2 ?

ОСНОВЫ ХИМИИ НЕФТИ

Физикохимия и физикохимическая технология нефти немислимы без информации о ее физических и химических свойствах и об их термобарических закономерностях. Сведения о качестве, характеризующиеся совокупностью физических свойств, необходимы для проведения научных исследований, инженерных расчетов и проектирования технологических процессов добычи, транспортирования, хранения и переработки нефти и природного газа. Сведения о физических свойствах углеводородного сырья принято представлять преимущественно в виде таблиц, номограмм в справочной литературе, а также эмпирических формул, обладающих не всегда высокой адекватностью.

В соответствии с теорией А.М. Бутлерова стандартизированные (применительно к комнатной температуре, атмосферному давлению, критическому состоянию и т.д.) физические свойства индивидуальных углеводородов и узких нефтяных фракций можно представить в виде функции от их молекулярной массы и молекулярного строения. Разумеется, одной лишь информации о молекулярной массе абсолютно недостаточно для идентификации углеводородов, содержащихся в нефтях. Так, по молекулярной массе нельзя различить н-алканы от изоалканов или от алкилцикланов и алкилбензолов. Физико-химическая индивидуальность различных классов углеводородов одинаковой молекулярной массы, но различающихся по молекулярному строению, вполне закономерно проявляется через такие их свойства, как температура кипения и плавления, критическая температура и давление, мольный объем, давление насыщенных паров, поверхностное натяжение и др.

Наиболее легко определяемыми и вполне достаточными для идентификации и математического моделирования физическими свойствами углеводородного сырья являются стандартная температура кипения ($T_{\text{кип}}$) и плотность (ρ_4^{20}). В этой связи более удобно и практичнее представить все остальные физические свойства нефтей в виде функции от $T_{\text{кип}}$ и ρ_4^{20} .

3.1. Элементный и фракционный состав нефти

Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом.

С позиций химии нефть – сложная исключительно многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому обсуждение можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах «среднестатистической» нефти. Менее всего колеблется элементный состав нефтей: 82,5–87% углерода; 11,5–14,5% водорода; 0,05 – 0,35, редко до 0,7% кислорода; до 1,8% азота и до 5,3, редко до 10% серы. Кроме названных, в нефтях обнаружены в незначительных количествах очень многие элементы, в т.ч. металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.).

Поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой многокомпонентную непрерывную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, то обычными методами перегонки не удастся разделить их на индивидуальные соединения со строго определенными физическими константами, в частности, температурой кипения при данном давлении. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (н.к.) и конца кипения (к.к.). При исследовании качества новых нефтей (т.е. составлении технического паспорта нефти) фракционный состав их определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками (например, на АРН-2 по ГОСТ 11011-85). Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций в % масс, (или % об.). Отбор фракций до 200°С прово-

дится при атмосферном давлении, а более высококипящих – под вакуумом во избежание термического разложения. По принятой методике от начала кипения до 300°C отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до температуры к.к. 475 – 550°C. Таким образом, фракционный состав нефтей (кривая ИТК) показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (автобензинов, реактивных и дизельных топлив, смазочных масел и др.). Для всех этих нефтепродуктов соответствующими ГОСТами нормируется определенный фракционный состав. Нефти различных месторождений значительно различаются по фракционному составу, а следовательно, по потенциальному содержанию дистиллятов моторных топлив и смазочных масел. Большинство нефтей содержит 15 – 25% бензиновых фракций, выкипающих до 180°C, 45 – 55% фракций, перегоняющихся до 300 – 350°C. Известны месторождения легких нефтей с высоким содержанием светлых (до 350°C). Так, самоходная нефть содержит 58% светлых, а в нефти месторождения Серия (Индонезия) их содержание достигает 77%. Газовые конденсаты Оренбургского и Карачаганакского месторождений почти полностью (85 – 90%) состоят из светлых. Добываются также очень тяжелые нефти, в основном состоящие из высококипящих фракций. Например, в нефти Ярегского месторождения (Республика Коми), добываемой шахтным способом, отсутствуют фракции, выкипающие до 180°C, а выход светлых составляет всего 18,8%. Подробные данные о фракционном составе нефтей бывшего СССР имеются в четырехтомном справочнике «Нефти СССР».

3.2. Химический состав и распределение групповых углеводородных компонентов по фракциям нефти

Наиболее важный показатель качества нефти, определяющий выбор метода переработки, ассортимент и эксплуатационные свойства получаемых нефтепродуктов, – химический состав и его распределение по фракциям. В исходных (нативных) нефтях содержатся в различных соотношениях все классы углеводородов, кроме непредельных (алкенов) соединений: парафиновые (алканы), нафтеновые (циклоалканы), ароматические (арены) и гибридные – парафино-нафтено-ароматические.

3.2.1. Парафиновые углеводороды

Парафиновые углеводороды – алканы C_nH_{2n+2} – составляют значительную часть групповых компонентов нефтей и природных газов всех месторождений. Общее содержание их в нефтях составляет 25 – 35% масс. (не считая растворенных газов) и только в некоторых парафиновых нефтях, например типа Мангышлакской, Озек-Суатской, достигает до 40–50% масс. Наиболее широко представлены в нефтях алканы нормального строения и изоалканы преимущественно монометилзамещенные с различным положением метильной группы в цепи. С повышением молекулярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается (рис.3.1). Попутные нефтяные и природные газы практически полностью, а прямогонные бензины чаще всего на 60 – 70% состоят из алканов. В масляных фракциях их содержание снижается до 5–20% масс.

Газообразные алканы. Алканы C_1 – C_4 : метан, этан, пропан, бутан и изобутан, а также 2,2-диметилпропан при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных, газоконденсатных и нефтяных попутных газов.

Природные газы добывают с чисто газовых месторождений. Они состоят в основном из метана (93 – 99% масс.) с небольшой примесью его гомологов, неуглеводородных компонентов: сероводорода, диоксида углерода, азота и редких газов (He, Ar и др.). Газы газоконденсатных месторождений и нефтяные попутные газы отличаются от чисто газовых тем, что метану в них сопутствуют в значительных концентрациях его газообразные гомологи C_2 – C_4 и выше. Поэтому они получили название жирных газов. Из них получают легкий газовый бензин, который является добавкой к товарным бензинам, а также сжатые жидкие газы в качестве горючего. Этан, пропан и бутаны после разделения служат сырьем для нефтехимии.

Жидкие алканы. Алканы от C_5 до C_{15} в обычных условиях представляют собой жидкости, входящие в состав бензиновых (C_5 – C_{10}) и керосиновых (C_{11} – C_{15}) фракций нефтей. Исследованиями установлено, что жидкие алканы C_5 – C_9 имеют в основном нормальное или слаборазветвленное строение. Исключением из этого правила являются анастасиевская нефть Краснодарского края и нефть морского месторождения Нефтяные Камни, в которых содержатся сильноразветвленные изопарафины. Исключительный теоретический интерес представляет открытие в 60-х гг. в составе некоторых нефтей изоалканов со строго регулярным расположением метильных заместите-

лей вдоль углеродной цепи в положениях 2, 6, 10, 14 и 18. Такое строение скелета соответствует регулярной цепи гидрированных аналогов полиизопрена – продукта полимеризации изопрена, поэтому они получили название «изопреноидных углеводов» нефти. Обнаружение изопреноидных алканов в нефтях, наиболее вероятным источником образования которых могут служить природные полиизопренолы, содержащиеся в хлорофилле растений, считается веским аргументом в пользу теории органического генезиса нефтей.

Твердые алканы. Алканы C_{16} и выше при нормальных условиях – твердые вещества, входящие в состав нефтяных парафинов и церезинов. Они присутствуют во всех нефтях чаще в небольших количествах (до 5% масс.) в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. В парафинистых и высокопарафинистых нефтях их содержание повышается до 10 – 20% масс. Таковыми являются нефти озексуатская, жетыбайская и узеньская полуострова Мангышлак, грозненская парафинистая и др.

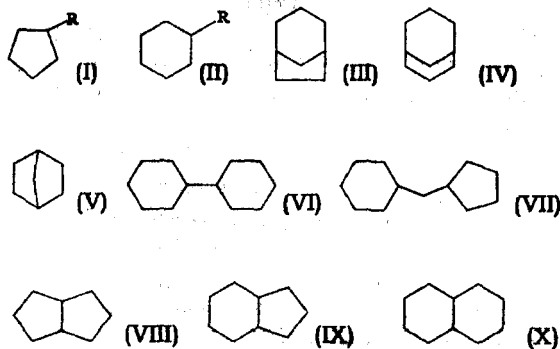
Нефтяные парафины представляют собой смесь преимущественно алканов разной молекулярной массы, характеризуются пластинчатой или ленточной структурой кристаллов. При перегонке мазута в масляные фракции попадают твердые алканы C_{18} – C_{35} с молекулярной массой 250 – 500. В гудронах концентрируются более высокоплавкие алканы C_{36} – C_{55} – церезины, отличающиеся от парафинов мелкокристаллической структурой, более высокой молекулярной массой (500 – 700) и температурой плавления (65– 88°C вместо 45–54°C у парафинов). Исследованиями установлено, что твердые парафины состоят преимущественно из алканов нормального строения, а церезины – в основном из циклоалканов и аренов с длинными алкильными цепями нормального и изостроения. Церезины входят также в состав природного горючего минерала – озокерита.

Парафины и церезины являются нежелательными компонентами в составе масляных фракций нефти, поскольку повышают температуры их застывания. Они находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической, бумажной, спичечной, кожевенной, парфюмерной, химической и др. Они применяются также в производстве пластичных смазок, изготовлении свечей и т.д. Особо важная современная область применения – как нефтехимическое сырье для производства синтетических жирных кислот, спиртов, поверхностно-активных веществ, деэмульгаторов, стиральных порошков и т.д.

3.2.2. Нафтеновые углеводороды

Нафтеновые углеводороды – циклоалканы (цикланы) – входят в состав всех фракций нефтей, кроме газов. В среднем в нефтях различных типов они содержатся от 25 до 80% масс. Бензиновые и керосиновые фракции нефтей представлены в основном гомологами циклопентана (I) и циклогексана (II), преимущественно с короткими ($C_1 - C_3$) алкилзамещенными цикланами. Высококипящие фракции содержат преимущественно полициклические конденсированные и реже неконденсированные нафтены с 2–4 циклами с общей эмпирической формулой $C_nH_{2n+2-2Kц}$, где n – число атомов углерода, $Kц$ – число циклановых колец.

Полициклические нафтены могут быть представлены гомологами цикланов с одинаковыми или разными циклами мостикового (III, IV, V), сочлененного (VI), изолированного (VII) и конденсированного (VIII, IX, X) типов строения:



I – циклопентан; II – циклогексан; III – бицикло(3,2,1)октан*; IV – бицикло(3,3,1)нонан; V – бицикло(2,2,1)гептан; VI – бицикло(5,5,0)додекан; VII – метилбицикло(5,4,0)ундекан; VIII – бицикло(3,3,0)октан; IX – бицикло(4,3,0)нонан; X – бицикло(4,4,0)декан – декалин

* Цифры в скобках указывают: первая – число атомов углерода во внешней структуре большого цикла, вторая – меньшего цикла, третья – число внутренних мостиковых атомов углерода, не принадлежащих к атомам углерода, образующим внешние циклы.

Распределение нафтеновых углеводородов по фракциям нефти самое разнообразное. Их содержание обычно растет по мере утяжеления фракций, и только в наиболее высококипящих масляных фракциях оно падает (рис.3.1). В некоторых нефтях нафтены распределены почти равномерно по фракциям.

Наиболее богаты циклоалканами бакинские и эмбенские нефти – 40–60%, а в отдельных фракциях до 60–80% масс. на нефть. Нефть восточных районов характеризуется значительно меньшим их содержанием.

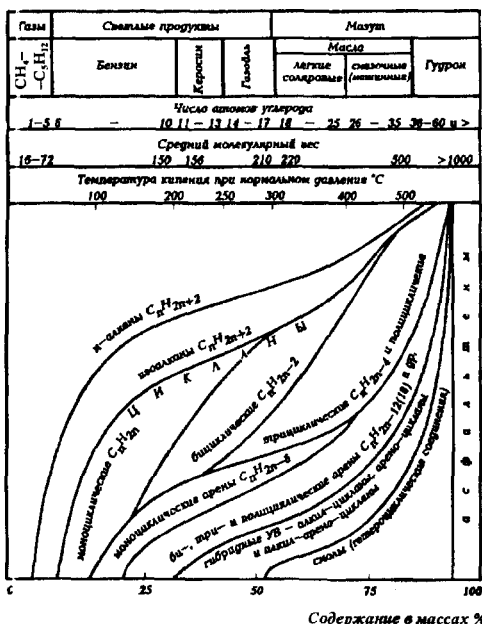


Рис. 3.1. Состав нефти в недрах

Распределение циклоалканов по типам структур определяется химическим составом нефтей и температурными пределами фракций. Для большинства нефтей характерно преобладание моно- и бициклических над остальными нафтенами, особенно в низкокипящих их фракциях. Как видно из рис.3.2, с ростом температуры кипения фракций последовательно повышается доля нафтенов с большим числом циклов, а моноциклических – непрерывно снижается.

В качестве примера ниже представлен массовый состав углеводородов бензиновой фракции ромашкинской нефти:

Алканы C_5 – C_{12}	58,64
Циклоалканы, в т.ч.	27,97
Метилциклопентан	1,87
Диметилциклопентаны	1,85
Триметилциклопентаны	1,50
Циклогексан	0,63
Метилциклогексан	4,34
Диметилциклогексаны	2,34
Циклоалканы C_9	5,60
C_{10}	4,14
C_{12}	2,30
Арены	13,39

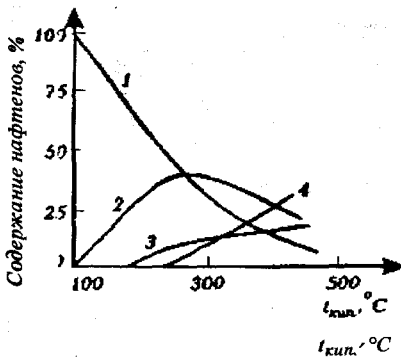


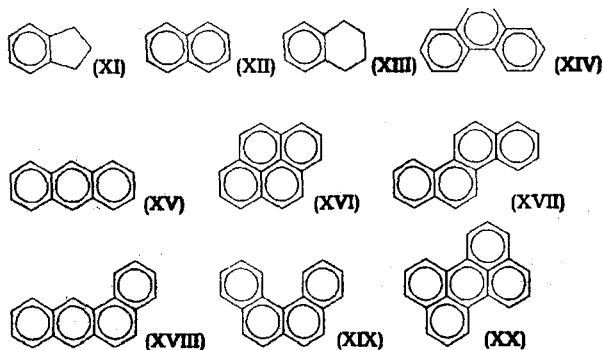
Рис. 3.2. Относительное распределение углеводородов по типу структур в нефти месторождения Грязевая Сопка: 1 — моноциклические; 2 — бициклические; 3 — трициклические; 4 — тетра- и более циклические

В сравнении с алканами характеризуются большей плотностью и, что особенно важно, меньшей температурой застывания.

Нафтеновые углеводороды являются наиболее высококачественной составной частью моторных топлив и смазочных масел. Моноциклические нафтеновые углеводороды придают автобензинам, реактивным и дизельным топливам высокие эксплуатационные свойства, являются более качественным сырьем в процессах каталитического риформинга. В составе смазочных масел нафтены обеспечивают малое изменение вязкости от температуры (т.е. высокий индекс масел). При одинаковом числе углеродных атомов нафтены по сравнению с алканами характеризуются большей плотностью и, что особенно важно, меньшей температурой застывания.

3.2.3. Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды — арены с эмпирической формулой $C_nH_{n+2-2K_a}$ (где K_a — число ареновых колец) — содержатся в нефтях, как правило, в меньшем количестве (15 — 50% масс.), чем алканы и циклоалканы, и представлены гомологами бензола в бензиновых фракциях и производными полициклических аренов с числом K_a до 4 и более в средних топливных и масляных фракциях.



Распределение их по фракциям нефти различно. В легких нефтях содержание аренов с повышением температуры кипения фракций, как правило, снижается. Нефти средней плотности нафтенового типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжелых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций.

В бензиновых фракциях нефтей идентифицированы все теоретически возможные гомологи бензола C_6-C_9 с преобладанием термодинамически более устойчивых изомеров с большим числом алкильных заместителей примерно в следующем соотношении: $C_6:C_7:C_8:C_9 = 1:3:7:8$. Причем из аренов C_8 соотношение этилбензола к сумме ксилолов (диметилбензола) составляет 1:5, а среди аренов C_9 пропилбензол, метилэтилбензол и триметилбензол содержатся в пропорции 1:3:5. В бензинах в небольших количествах обнаружены арены C_{10} , а также простейший гибридный углеводород – индан (XI). В керосиногазойлевых фракциях нефтей идентифицированы гомологи бензола C_{10} и более, нафталин (XII), тетралин (XIII) и их производные. В масляных фракциях найдены фенантрен (XIV), антрацен (XV), пирен (XVI), хризен (XVII), бензантрацен (XVIII), бензфенантрен (XIX), перилен (XX) и многочисленные их производные, а также гибридные углеводороды с различным сочетанием бензольных и нафтеновых колец.

Для иллюстрации распределения аренов по молекулярной массе приводим ниже среднее содержание их в % масс. от суммы аренов, характерное для отечественных нефтей различных типов:

<i>Бензольные</i>	<i>67</i>	<i>Хризеновые и</i>	
<i>Нафталиновые</i>	<i>18</i>	<i>бензфенантреновые</i>	<i>3</i>
<i>Фенантреновые</i>	<i>8</i>	<i>Пиреновые</i>	<i>2</i>
<i>Антраценовые</i>	<i>1</i>	<i>Прочие арены</i>	<i>1</i>

Ароматические углеводороды являются ценными компонентами в автобензинах (с высокими октановыми числами), но нежелательными в реактивных и дизельных топливах. Моноциклические арены с длинными боковыми изопарафиновыми цепями придают смазочным маслам хорошие вязкотемпературные свойства. В этом отношении весьма нежелательны и подлежат удалению из масел полициклические арены без боковых цепей.

Индивидуальные ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, изопропилбензол и нафталин – ценное сырье

для многих процессов нефтехимического и органического синтеза, включая такие важные отрасли нефтехимической промышленности, как производство синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, взрывчатых, анилино-красочных и фармацевтических веществ.

3.2.4. Гибридные углеводороды

В молекулах гибридных углеводородов имеются в различных сочетаниях структурные элементы всех типов: моно- и полициклических аренов, моно- и полициклических пяти или шестикольчатых цикланов и алканов нормального и разветвленного строения. Их условно можно подразделить на следующие 3 типа: 1) алкано-циклановые; 2) алкано-ареновые и 3) алкано-циклано-ареновые. По существу, рассмотренные выше алкилпроизводные циклоалканов и аренов можно отнести к первым двум типам гибридных углеводородов.

Как было отмечено ранее, в бензиновых и керосиновых фракциях идентифицированы простейшие циклано-ареновые углеводороды: индан, тетралин и их алкильные производные. Исследования группового химического состава масляных фракций нефтей показали, что они практически полностью состоят из высокомолекулярных гибридных углеводородов. В очищенных товарных маслах гибридные углеводороды первого типа представлены преимущественно моно- и бициклическими цикланами с длинными алкильными цепями (до 50 – 70% масс.). Гибридные углеводороды с моно- или бициклическими аренами с длинными алкильными цепями могут входить в состав парафинов и церезинов. Третий тип гибридных углеводородов наиболее распространен среди углеводородов высокомолекулярной части нефти.

3.3. Гетероатомные соединения нефти

Гетероатомные (серо-, азот- и кислородсодержащие) и минеральные соединения, содержащиеся во всех нефтях, являются нежелательными компонентами, поскольку резко ухудшают качество получаемых нефтепродуктов, осложняют переработку (отравляют катализаторы, усиливают коррозию аппаратуры и т.д.) и обуславливают необходимость применения гидрогенизационных процессов.

Между содержанием гетероатомных соединений и плотностью нефтей наблюдается вполне закономерная симбатная зависимость: легкие нефти с высоким содержанием светлых бедны гетеросоединениями и, наоборот, ими богаты тяжелые нефти. В распределении их по фракциям наблюдается также определенная закономерность: гетероатомные соединения концентрируются в высококипящих фракциях и остатках.

3.3.1. Серосодержащие соединения

О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы, выраженного в процентах. Такой анализ является косвенным и не дает точного представления о содержании, распределении по фракциям и молекулярной структуре сернистых соединений в нефтях. Ориентировочно можно принять, что количество серосодержащих соединений в нефти в 10–12 раз превышает количество серы, определенной по анализу. Очевидно, для низкокипящих фракций этот коэффициент несколько ниже, а для высокомолекулярных остатков может достигать до 15.

Сера является наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепродуктах. Содержание ее в нефтях колеблется от сотых долей до 5 – 6% масс., реже до 14% масс. Низким содержанием серы характеризуются нефти следующих месторождений: Озексуатское (0,1%), Сураханское (Баку, ≈0,05%), Доссорское (Эмба, ≈0,15%), Бориславское (Украина, 0,24%), Узеньское (Мангышлак, 0,25%), Котур-Тепе (Туркмения, 0,27%), Речицкое (Белоруссия, 0,32%) и Сахалинское (0,33–0,5%). Богаты серосодержащими соединениями нефти Урало-Поволжья и Сибири: количество серы в Арланской нефти достигает до 3,0% масс., а в Усть-Балыкской – до 1,8% масс. Из зарубежных наиболее высоким содержанием серы отличаются нефти: Албанская (5–6% масс.), месторождения Эбано-Пануко (Мексика, 5,4% масс.), Роузл Пойнт (США – до 14% масс.). В последнем случае практически все соединения нефти являются серосодержащими.

Распределение серы по фракциям зависит от природы нефти и типа сернистых соединений. Как правило, их содержание увеличивается от низкокипящих к высококипящим и достигает максимума в остатке от вакуумной перегонки нефти – гудроне. В нефтях идентифицированы следующие типы серосодержащих соединений:

1) элементарная сера и сероводород – не являются непосредственно сероорганическими соединениями, но появляются в результате деструкции последних;

2) меркаптаны – тиолы, обладающие, как и сероводород, кислотными свойствами и наиболее сильной коррозионной активностью;

3) алифатические сульфиды (тиоэфиры) – нейтральны при низких температурах, но термически мало устойчивы и разлагаются при нагревании свыше 130–160°C с образованием сероводорода и меркаптанов;

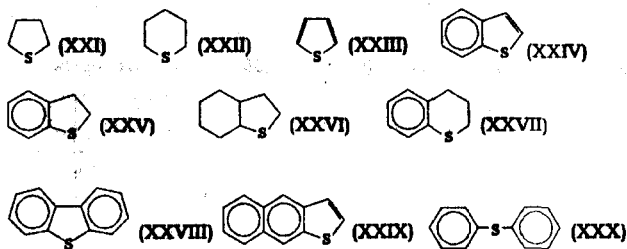
4) моно- и полициклические сульфиды – термически наиболее устойчивые.

Элементарная сера содержится в растворенном состоянии (до 0,1% масс.) в нефтях (например, в месторождении Белозерское), связанных с известняковыми отложениями. Она обладает сильной коррозионной активностью, особенно к цветным металлам, в частности, по отношению к меди и ее сплавам.

Сероводород (H_2S) обнаруживается в сырых нефтях не так часто и значительно в меньших количествах, чем в природных газах, газоконденсатах и нефтях, например, из месторождений, приуроченных к Прикаспийской впадине (Астраханское, Карачаганакское, Оренбургское, Тенгизское, Жанажолское, Прорвинское и др.).

Меркаптаны (тиолы) имеют строение RSH , где R – углеводородный заместитель всех типов (алканов, цикланов, аренов, гибридных) разной молекулярной массы. Температура кипения индивидуальных алкилмеркаптанов $C_1 - C_6$ составляет при атмосферном давлении 6–140°C. Они обладают сильно неприятным запахом. Это свойство их используется в практике газоснабжения городов и сел для предупреждения о неисправности газовой линии. В качестве одоранта бытовых газов используется этилмеркаптан.

По содержанию тиолов нефти подразделяют на меркаптановые и безмеркаптановые. К первому типу относятся долматовская (0,46% RSH из 3,33% общей серы) и марковская (0,7% RSH из 0,96% общей серы) и некоторые другие. В аномально высоких концентрациях меркаптаны содержатся в вышеперечисленных газоконденсатах и нефтях Прикаспийской низменности. Так, во фракции 40–200°C Оренбургского газоконденсата на долю меркаптанов приходится 1% из 1,24% общей серы. Обнаружена следующая закономерность: меркаптановая сера в нефтях и газоконденсатах сосредоточена главным образом в головных фракциях. Так, доля меркаптановой серы от об-



XXI – тиофан (тетраметиленсульфид, $t_k = 121,2^\circ\text{C}$); XXII – циклогексилсульфид (пентаметиленсульфид, $t_k = 141,8^\circ\text{C}$); XXIII – тиофен ($t_k = 84,1^\circ\text{C}$); XXIV – бензотиофен; XXV – бензотиофан; XXVI – тионафтен; XXVII – тиотетралин; XXVIII – дибензотиофен; XXIX – нафтофен; XXX – дифенилсульфид.

щего содержания составляет в тенгизской нефти 10%, а во фракции н.к. – 62°C – 85% масс.

Элементарная сера, сероводород и меркаптаны как весьма агрессивные сернистые соединения являются наиболее нежелательной составной частью нефтей. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки всех товарных нефтепродуктов.

Сульфиды (тиоэфиры) составляют основную часть сернистых соединений в топливных фракциях нефти (от 50 до 80% от общей серы в этих фракциях). Нефтяные сульфиды подразделяют на 2 группы: диалкилсульфиды (тиоалканы) и циклические диалкилсульфиды RSR' (где R и R' – алкильные заместители). Тиоалканы содержатся преимущественно в парафинистых нефтях, а циклические – в нафтеновых и нафтено-ароматических. Тиоалканы C_2 – C_7 имеют низкие температуры кипения (37 – 150°C) и при перегонке нефти попадают в бензиновые фракции. С повышением температуры кипения нефтяных фракций количество тиоалканов уменьшается, и во фракциях выше 300°C они практически отсутствуют. В некоторых легких и средних фракциях нефтей в небольших количествах (менее 15% от суммарной серы в этих фракциях) найдены дисульфиды RSSR' . При нагревании они образуют серу, сероводород и меркаптаны.

Моноциклические сульфиды представляют собой пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы (XXI – XXIII). Кроме того, в нефтях идентифицированы полициклические сульфиды и их разнообразные гомологи, а также тетра- и пентациклические сульфиды (XXIV–XXX).

Таблица 3.1

Групповой состав сульфидов во фракциях 190...360 °С некоторых нефтей России

Содержание сульфидов, % масс.	Арланская	Сургутская	Самотлорская
На сумму сульфидов:			
диалкилсульфиды	14,3	11,7	7,2
тиоцикланы	85,7	88,3	92,8
На сумму тиоцикланов:			
моноциклические	63	72	63
бициклические	22	20	24
трициклические	11	6	10
тетрациклические	4	2	3

В средних фракциях многих нефтей преобладают тиоцикланы по сравнению с диалкилсульфидами (табл.3.1). Среди тиоцикланов, как правило, более распространены моноциклические сульфиды. Полициклические сульфиды при разгонке нефтей преимущественно попадают в масляные фракции и концентрированы в нефтяных остатках.

Все серосодержащие соединения нефтей, кроме низкомолекулярных меркаптанов, при низких температурах химически нейтральны и близки по свойствам аренам. Промышленного применения они пока не нашли из-за низкой эффективности методов их выделения из нефтей. В ограниченных количествах выделяют из средних (керосиновых) фракций некоторых нефтей сульфиды для последующего окисления в сульфоны и сульфокислоты. Сернистые соединения нефтей в настоящее время не извлекают, а уничтожают гидрогенизационными процессами. Образующийся при этом сероводород перерабатывают в элементную серу или серную кислоту. В то же время в последние годы во многих странах мира разрабатываются и интенсивно вводятся многотоннажные промышленные процессы по синтезу сернистых соединений, аналогичных нефтяным, имеющих большую народнохозяйственную ценность. Среди них наибольшее промышленное значение имеют меркаптаны. Метилмеркаптан применяют в производстве метионина – белковой добавке в корм скоту и птице. Этилмеркаптан – одорант топливных газов. Тиолы $C_1 - C_4$ – сырье для синтеза агрохимических веществ, применяются для активации (осернения) некоторых ка-

гализаторов в нефтепереработке. Тиолы от бутилмеркаптана до октадецилмеркаптана используют в производстве присадок к смазочным и трансформаторным маслам, к смазочно-охлаждающим эмульсиям, применяемым при холодной обработке металлов, в производстве детергентов, ингредиентов резиновых смесей. Тиолы $C_8 - C_{16}$ являются регуляторами радикальных процессов полимеризации в производстве латексов, каучуков, пластмасс. Среди регуляторов полимеризации наибольшее значение имеют третичный додецилмеркаптан и нормальный додецилмеркаптан. Меркаптаны применяют для синтеза флотореагентов, фотоматериалов, красителей специального назначения, в фармакологии, косметике и многих других областях. Сульфиды служат компонентами при синтезе красителей, продукты их окисления – сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты – используют как эффективные экстрагенты редких металлов и флотореагенты полиметаллических руд, пластификаторы и биологически активные вещества. Перспективно применение сульфидов и их производных в качестве компонентов ракетных топлив, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, пластификаторов, комплексообразователей и т.д. За последние годы резко возрастает применение полифениленсульфидных полимеров. Они характеризуются хорошей термической стабильностью, способностью сохранять отличные механические характеристики при высоких температурах, великолепной химической стойкостью и совместимостью с самыми различными наполнителями. Твердые покрытия из полифенилсульфида легко наносятся на металл, обеспечивая надежную защиту его от коррозии, что уже подхвачено зарубежной нефтехимической промышленностью, где наблюдается полифенилсульфидный «бум». Важно еще подчеркнуть, что в этом полимере почти одна треть массы состоит из серы.

Тиофен и 2-метилтиофен являются эффективными выносителями соединений марганца из карбюраторных двигателей при использовании в качестве антидетонатора циклопентадиенил-карбонил-марганца. В настоящее время этот антидетонатор широко применяется в США, где около 40% неэтилированных бензинов содержат невинцовые антидетонаторы.

Учитывая наличие значительных ресурсов серосодержащих соединений в нефтях, исключительно актуальной является проблема их извлечения и рационального применения в народном хозяйстве.

3.3.2. Азотсодержащие соединения

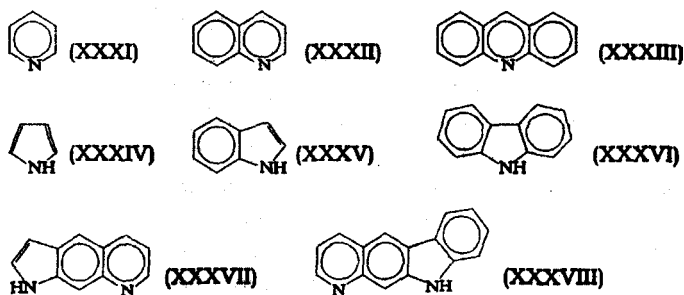
Во всех нефтях в небольших количествах (менее 1%) содержится азот в виде соединений, обладающих основными или нейтральными свойствами. Большая их часть концентрируется в высококипящих фракциях и остатках перегонки нефти. Азотистые основания могут быть выделены из нефти обработкой слабой серной кислотой. Их количество составляет в среднем 30 – 40% от суммы всех азотистых соединений.

Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном (реже в двух) из колец, с общим числом колец до трех. В основном они являются гомологами пиридина (XXXI), хинолина (XXXII) и реже акридина (XXXIII).

Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть (иногда до 80%) азотсодержащих соединений нефти. Они представлены гомологами пиррола (XXXIV), бензпиррола-индола (XXXV) и карбазола (XXXVI).

С повышением температуры кипения нефтяных фракций в них увеличивается содержание нейтральных и уменьшается содержание основных азотистых соединений (табл.3.2).

В кислотных экстрактах газойлевых фракций обнаружены гомологи пирролхинолина (XXXVII) и карбазолхинолина (XXXVIII), содержащие по 2 атома азота, один из которых имеет основную функцию, а другой нейтрален.



Теоретический интерес, с точки зрения генезиса нефти, представляет обнаружение производных аминокислот (содержат карбоксильные и аминогруппы, являются исходным материалом в растении

Таблица 3.2

Распределение азотистых соединений

Фракция	N общ., % масс.	% масс. от N общ.	
		N осн.	N нейтр.
Нефть	0,64	31	69
300.. 350 °С	0,04	100	0
350.. 400 °С	0,15	53	47
450.. 500°С	0,49	33	67
> 500°С	1,03	34	66

ях при биосинтезе гормонов, витаминов, пигментов и др.) и порфиринов, входящих в состав гемоглобинов, хлорофиллов, витаминов и др., участвующих в биологических процессах. Порфирины содержат в молекуле 4 пиррольных кольца и встречаются в нефтях в виде комплексов металлов – ванадия и никеля. Установлено, что они обладают каталитической активностью. Они сравнительно легко выделяются из нефти экстракцией полярными растворителями, такими, как ацетонитрил, пиридин, диметилформамид и др.

Азотистые соединения как основные, так и нейтральные – достаточно термически стабильны и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Азотистые основания используются как дезинфицирующие средства, ингибиторы коррозии, как сильные растворители, добавки к смазочным маслам и битумам, антиокислители и т.д. Однако в процессах переработки нефтяного сырья проявляют отрицательные свойства – снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов.

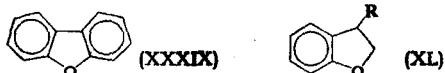
3.3.3. Кислородсодержащие соединения

Основная часть кислорода нефтей входит в состав асфальто-смолистых веществ и только около 10% его приходится на долю кислых (нефтяные кислоты и фенолы) и нейтральных (сложные эфиры, кетоны) кислородсодержащих соединений. Они сосредоточены преимущественно в высококипящих фракциях. Нефтяные кислоты (C_nH_mCOOH) представлены в основном циклопентан- и циклогексанкарбонowymi (нафтеновыми) кислотами и кислотами смешанной нафтеноароматической структуры. Из нефтяных фенолов иденти-

фицированы фенол (C_6H_5OH), крезол ($CH_3C_6H_4OH$), ксиленолы ($(CH_3)_2C_6H_3OH$) и их производные.

Из бензиновой фракции некоторых нефтей выделены ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны и некоторые другие кетоны $RCOR'$.

В средних и высококипящих фракциях нефтей обнаружены циклические кетоны типа флуоренона (XXXIX), сложные эфиры (A_cOR , где A_c – остаток нефтяных кислот) и высокомолекулярные простые эфиры ($R'OR$) как алифатической, так и циклической структур, например, типа бензофуранов (XL), обнаружены в высококипящих фракциях и остатках.



В бензиновых фракциях нефтей встречаются в малых количествах только алифатические кислоты нормального и слаборазветвленного строения. По мере повышения температуры кипения их фракций в них появляются алифатические кислоты сильноразветвленной структуры, например, изопреноидного типа, а также нафтеновые кислоты. Последние составляют основную долю (до 90%) от всех кислородсодержащих соединений в средних и масляных фракциях. Наиболее богаты ими бакинские, грозненские, эмбенские, сахалинские и бориславские нефти (содержание их достигает до 1,7% масс.). Содержание фенолов в нефтях незначительно (до 0,1% масс.).

Промышленное значение из всех кислородных соединений нефти имеют только нафтеновые кислоты и их соли – нафтенаты, обладающие хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки нефтяных дистиллятов – так называемый мылонафт – используется при изготовлении моющих средств для текстильного производства.

Технические нефтяные кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и легких масляных дистиллятов, находят применение в качестве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал; для смачивания шерсти; при изготовлении цветных лаков и др. Натриевые и калиевые соли нафтеновых кислот служат в качестве деэмульгаторов при обезвоживании нефти. Нафтенаты кальция и алюминия являются загустителями консистентных смазок, а соли кальция и цинка являются диспергирующими присадками к моторным маслам. Соли меди защищают древесину и текстиль от бактериального разложения.

3.4. Смолисто-асфальтеновые вещества в нефтях и нефтяных остатках

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) концентрируются в тяжелых нефтяных остатках (ТНО) – мазутах, полугудронах, гудронах, битумах, крекинг-остатках и др. Суммарное содержание САВ в нефтях в зависимости от их типа и плотности колеблется от долей процентов до 45%, а в ТНО – достигает до 70% масс. Наиболее богаты САВ молодые нефти нафтено-ароматического и ароматического типа. Таковы нефти Казахстана, Средней Азии, Башкирии, республики Коми и др. Парафинистые нефти – марковская, доссорская, сураханская, бибиайбатская и некоторые другие – совсем не содержат асфальтенов, а содержание смол в них составляет менее 4% масс. Ниже приводится содержание асфальтенов и смол в некоторых отечественных нефтях (в % масс.):

Нефти	Асфальтены	Смолы
<i>Сураханская</i>	0	4,0
<i>Майкопская</i>	0,4	4,0
<i>Котур-тепинская (Туркмения)</i>	0,7	6,4
<i>Речицкая (Белоруссия)</i>	0,1	7,0
<i>Долинская (Украина)</i>	0,6	14,3
<i>Узеньская (Мангышлак)</i>	0,2	17,5
<i>Самотлорская (Западная Сибирь)</i>	1,4	10
<i>Усть-балыкская (Западная Сибирь)</i>	2,6	15,4
<i>Туймазинская (Башкирия)</i>	3,9	10,9
<i>Арланская (Башкирия)</i>	5,8	16,6
<i>Ромашкинская (Татария)</i>	4,2	11,6
<i>Кзыл-туйшукская (Узбекистан)</i>	5,7	88,7

САВ представляют собой сложную многокомпонентную исключительно полидисперсную по молекулярной массе смесь высоко-

комолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и металлы, такие, как ванадий, никель, железо, молибден и т.д. Выделение индивидуальных САВ из нефтей и ТНО исключительно сложно. Молекулярная структура их до сих пор точно не установлена. Современный уровень знаний и возможности инструментальных физико-химических методов исследований (например, п-д-М-метод, рентгеноструктурные, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, растворимость и т.д.) позволяют лишь дать вероятностное представление о структурной организации, установить количество конденсированных нафтено-ароматических и других характеристик и построить среднестатистические модели гипотетических молекул смол и асфальтенов.

В практике исследования состава и строения нефтяных, угле- и коксохимических остатков широко используется сольвентный способ Ричардсона, основанный на различной растворимости групповых компонентов в органических растворителях (слабых, средних и сильных). По этому признаку различают следующие условные групповые компоненты:

1) растворимые в низкомолекулярных (слабых) растворителях (изооктане, петролейном эфире) – масла и смолы (мальтены или γ -фракция в коксохимии). Смолы извлекают из мальтенов адсорбционной хроматографией (на силикагеле или оксиде алюминия);

2) не растворимые в низкомолекулярных алканах $C_5 - C_8$, но растворимые в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде – асфальтены (или β -фракция);

3) не растворимые в бензине, толуоле и четыреххлористом углероде, но растворимые в сероуглероде и хинолине – карбены (или α_2 -фракция);

4) не растворимые ни в каких растворителях – карбоиды (или α_1 -фракция).

В нефтях и нативных ТНО (т.е. не подвергнутых термодеструктивному воздействию) карбены и карбоиды отсутствуют. Под термином «масла» принято подразумевать высокомолекулярные углеводороды с молекулярной массой 300 – 500 смешанного (гибридного) строения. Методом хроматографического разделения из масляных фракций выделяют парафино-нафтенновые и ароматические углеводороды, в т.ч. легкие (моноциклические), средние (бициклические) и полициклические (три и более циклические). Наиболее важное значение представляют смолы и асфальтены, которые часто называют

коксообразующими компонентами и создают сложные технологические проблемы при переработке ТНО. Смолы – вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше. Они представляют собой плоскоконденсированные системы, содержащие 5–6 колец ароматического, нафтенового и гетероциклического строения, соединенные посредством алифатических структур. Асфальтены – аморфные, но кристаллоподобной структуры твердые тела темно-бурого или черного цвета с плотностью несколько больше единицы. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температуре около 300°C, а при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных и жидких веществ и твердого остатка – кокса. Они в отличие от смол образуют пространственные в большей степени конденсированные кристаллоподобные структуры. Наиболее существенные отличия смол и асфальтенов проявляются по таким основным показателям, как растворимость в низкомолекулярных алканах, отношение С:Н, молекулярная масса, концентрация парамагнитных центров и степень ароматичности:

Показатели	Смолы	Асфальтены
1. Растворимость в алканах C_5-C_6	<i>растворяются</i>	<i>не растворяются</i>
2. Массовое отношение С:Н	7–9	9–11
Мольное отношение Н:С	1,3–1,5	1,0–1,3
3. Молекулярная масса	400–1800	1800–2500
4. Концентрация парамагнитных центров, n^1	<i>незначительная</i>	10^8-10^9
5. Степень ароматичности		
6. Число конденсированных колец	1–4	7–12

Смолы образуют истинные растворы в маслах и топливных дистиллятах, а асфальтены в ТНО находятся в коллоидном состоянии. Растворителем для асфальтенов в нефтях являются ароматические углеводороды и смолы. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены могут образовывать ассоциа-

ты – надмолекулярные структуры. На степень их ассоциации сильно влияет среда. Так, при низких концентрациях в бензоле и нафталине (менее 2 и 16% соответственно) асфальтены находятся в молекулярном состоянии. При более высоких значениях концентраций в растворе формируются ассоциаты, состоящие из множества молекул. Именно способностью к ассоциатообразованию обуславливается разницей на 1–2 порядка в результатах определения молекулярной массы асфальтенов в зависимости от метода ее определения.

Строение и свойства асфальтенов существенно зависят от происхождения ТНО. Так, асфальтены из остатков деструктивного происхождения характеризуются по сравнению с нативными «рыхлыми» асфальтенами меньшей молекулярной массой, преимущественной конденсированностью в плоскости, меньшим количеством и длиной алифатических структур и в связи с этим большей компактностью (и обладают меньшей вязкостью).

Соотношение смол к асфальтенам в нефтях и ТНО колеблется в широких пределах – (7 – 9):1 в остатках прямой перегонки, до (1 – 7):1 – в окисленных остатках (битумах).

В ТНО термодеструктивных процессов появляются карбены и карбоиды. Считается, что карбены – линейные полимеры асфальтеновых молекул с молекулярной массой (100 – 185) тыс., растворимые лишь в сероуглероде и хинолине. Карбоиды являются сшитым трехмерным полимером (кристаллитом), вследствие чего они не растворимы ни в одном из известных органических растворителей.

Ниже в табл.3.3 приводим элементный состав нативных смол и асфальтенов, выделенных из нефтей известных месторождений России.

Таблица 3.3

Элементный состав нативных смол и асфальтенов некоторых нефтей России, % масс.

Нефть	Смолы					Асфальтены				
	С	Н	S	N	O	С	Н	S	N	O
Бавлинская	84,52	9,48	2,60	0,69	2,76	83,50	7,76	3,78	1,15	3,81
Ромашкинская	81,91	9,38		8,70		83,66	7,87	4,52	1,19	2,76
Туймазинская	84,10	9,80	4,00		2,70	84,40	7,87	4,45	1,24	2,04
Самотлорская		9,68	2,02	1,60	3,16		9,19	1,76	1,69	2,43

Все САВ отрицательно влияют на качество смазочных масел (ухудшают цвет, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т.д.) и подлежат удалению. В составе нефтяных битумов они обладают рядом ценных технических свойств и придают им качества, позволяющие широко использовать их. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы, в строительстве, производство кровельных изделий, битумно-асфальтовых лаков, пластиков, пеков, коксов, связующих для брикетирования углей, порошковых ионатов и др.

3.5. Основные физические свойства нефтей и нефтяных фракций

Товарные качества нефтей и нефтяных фракций характеризуются помимо фракционного и химического составов также многими показателями их физико-химических свойств. Некоторые из них входят в ГОСТы на товарные нефтепродукты, косвенно или непосредственно характеризую их эксплуатационные свойства. Другие показатели используются для лабораторного контроля и автоматического регулирования технологических процессов нефтепереработки. Значения показателей физико-химических свойств нефтей и их фракций необходимы для расчета нефтезаводской аппаратуры.

3.5.1. Плотность

Это одна из важнейших и широко употребляемых показателей качества нефтей и нефтепродуктов. На первых этапах развития нефтяной промышленности она была почти единственным показателем качества сырых нефтей, в частности, содержания керосина. Плотность определяется как масса единицы объема жидкости при определенной температуре ($\text{кг}/\text{м}^3$, $\text{г}/\text{см}^3$ или $\text{г}/\text{мл}$). На практике чаще используют относительную плотность – безразмерную величину, численно равную отношению истинных плотностей нефтепродукта и дистиллированной воды, взятых при определенных температурах. В качестве стандартных температур для воды и нефтепродукта приняты в США и Англии – $15,6^\circ\text{C}$ (60°F^*), в других странах, в т.ч. у нас – 4°C и 20°C (p_4^{20}).

* $^\circ\text{F}$ – градусы по шкале Фаренгейта, в которой температуры таяния льда и кипения воды приняты соответственно за 32 и 212 единиц; $t^\circ\text{C} = 5/9(t^\circ\text{F} - 32)$.

Определение плотности нефтяного сырья можно проводить при любой температуре (ρ_4^t), а затем вычислить значение ρ_4^{20} по формуле Д.И. Менделеева:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + a(t - 20), \quad a = 0,000903 - 0,00132(\rho_4^{20} - 0,7),$$

где a – средний температурный коэффициент расширения на один градус (его значения приводятся в справочной литературе, например: Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / Под ред. Е.Н. Судакова. М.: Химия, 1979.

Формула Д.И. Менделеева применима в сравнительно узком интервале температур от 0 до 50°C для нефтепродуктов, содержащих относительно небольшие количества твердых парафинов и ароматических углеводородов.

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от 0,81 до 0,90, хотя встречаются нефти легче или тяжелее указанных пределов. Плотности последовательных фракций нефти плавно увеличиваются. Плотность идентичных узких нефтяных фракций зависит от химического их состава и возрастает в зависимости от преобладания классов углеводородов в следующем порядке: алканы → цикланы → арены.

В некоторые формулы, применяемые в инженерных расчетах процессов нефтепереработки, входит значение плотности ρ_{15}^{15} . Пересчитать ее можно по формуле

$$\rho_{15}^{15} = 0,994 \rho_4^{20} + 0,0093$$

Для расчетов с высокой точностью (погрешностью менее 1%) термической зависимости плотности жидкофазных углеводородов и нефтяных фракций в широком диапазоне температур автором* предложена следующая формула:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} \tau (\alpha_0 + \alpha_1 / \tau + \alpha_2 \tau + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 \rho_4^{20^2}),$$

где $\tau = t/293,16$;

T – в К; $\alpha_0 = -3,424$; $\alpha_1 = 0,127$; $\alpha_2 = -0,0681$; $\alpha_3 = 7,8042$; $\alpha_4 = -4,9641$.

*Значения коэффициентов в уравнениях термической зависимости физических свойств углеводородов вычислены аспирантом В.А. Аль-Окла.

3.5.2. Средняя температура кипения нефтяной фракции

Любая нефтяная фракция, как и нефть, представляет собой сложную смесь углеводородов, выкипающих в некотором температурном интервале. В инженерных расчетах используется понятие средней температуры кипения нефтяной фракции. Существует несколько ее модификаций, но наиболее употребительной является средняя молярная температура $t_{\text{ср.м.}}$, которая рассчитывается по формуле

$$t_{\text{ср.м.}} = \sum_{i=1}^n x_i t_i,$$

где i – число компонентов (узких фракций) от 1 до n ;

x_i – мольная доля i -го компонента;

t_i — среднеарифметическая температура кипения узкой фракции, в °С.

3.5.3. Характеризующий фактор

Это условный параметр, представляющий собой функцию плотности и средней молярной температуры кипения нефтепродукта ($T_{\text{ср.м.}}$, °К), отражающий его химическую природу:

$$K = 1,216 \sqrt[3]{T_{\text{ср.м.}} / \rho_{15}^{15}}.$$

Средние значения K следующие:

парафинистые нефтепродукты	12,5–13,0
нафтеноароматические	10–11
ароматизированные	10
продукты крекинга	10–11

Формула расчета характеризующего фактора (называемого также как фактор парафинистости Ватсона) применяется обычно для последующего расчета молекулярной массы узких нефтяных фракций.

3.5.4. Молярная масса

Представляет собой массу усредненного моля нефтепродукта (кг/кмоль), определяемую экспериментально или расчетом по эмпирическим формулам.

С повышением температуры кипения нефтяных фракций молярная масса (M) растет. Эта закономерность лежит в основе формулы Б.П. Воинова:

$$M = 60 + 0,3t_{\text{ср.м.}} + 0,001t_{\text{ср.м.}}^2$$

Более точные результаты дает формула Б.П.Воинова – А.С.Эйгенсона, выведенная с учетом характеризующего фактора:

$$M = 7K - 21,5 + (0,76 - 0,04K)t_{\text{ср.м.}} + (0,0003K - 0,00245)t_{\text{ср.м.}}^2$$

Зависимость между молярной массой и относительной плотностью выражает формула Крэга:

$$M = 44,29\rho_{15}^{15} / (1,03 - \rho_{15}^{15})$$

Молярная масса смеси нефтяных фракций рассчитывается по правилу аддитивности исходя из известного их состава и молярных масс:

$$M = \sum M_i x_i' \text{ или } M = 1 / \sum (x_i / M_i),$$

где x_i' и x_i – соответственно мольная и массовая доля нефтяных фракций.

Формула Б.М.Воинова применима только для нормальных алканов с числом углеродных атомов от 4 до 15. Формула Б.М.Воинова – А.С.Эйгенсона более универсальна, поскольку содержит характеризующий химическую природу фактор K , однако обладает недостаточно высокой адекватностью.

Для расчетов M любых углеводородов и нефтяных фракций (с погрешностью менее 1,5% отн.) автором предложена следующая формула:

$$M = 3,9802 \tau_s^{(\alpha_0 + \alpha_1 / \tau_s + \alpha_2 \tau_s + \alpha_3 \tau_s^2 + \alpha_4 \tau_s^3)}$$

где $\tau_s = T_{\text{кнп}} / 100$; $\alpha_0 = 3,1612$; $\alpha_1 = 1,3014$; $\alpha_2 = -0,0287$; $\alpha_3 = -2,3986$; $\alpha_4 = 1,0844$.

3.5.5. Давление насыщенных паров (ДНП)

ДНП – это давление, развиваемое парами, находящимися над жидкостью в условиях равновесия при определенной температуре. Давление насыщенных паров индивидуальных химических веществ зависит только от температуры. Для нефти и нефтяных фракций оно зависит не только от температуры, но и от температуры их кипения и плотности. Для узких фракций нефти можно с известной степенью приближения считать $p_r = f(T, T_{\text{кнп}})$. На этом базируются различ-

ные формулы (Антуана, Кокса, Максвелла, Билла, ЮОП и др.), из которых чаще других используется формула Ашворта:

$$\lg(p_{\tau} - 3158) = 7,6715 - 2,68f(T)/f(T_0), \text{ (Па)},$$

где $f(T) = [1250/(\sqrt{T^2 + 108000} - 307,6)] - 1$,

$f(T_0)$ – аналогичная функция, только при T_0 – средней температуре кипения фракции при атмосферном давлении, °С.

ДНП – является одним из фундаментальных физических свойств химических веществ и более информативно характеризует физико-химическую сущность фазовых переходов и энергетику межмолекулярного взаимодействия в них. ДНП широко используется в химической технологии для инженерных расчетов массо-теплообменных процессов, определяет также эксплуатационные свойства нефтепродуктов.

Предложенные ранее номограммы и формулы для расчета ДНП не обладают достаточной универсальностью и адекватностью, поскольку в них не полностью учитывается влияние химической природы углеводородов посредством включения в формулы не только температуры кипения, но и плотности жидкостей.

Автором предложена следующая универсальная формула для термической зависимости ДНП углеводородов и узких нефтяных фракций (с погрешностью менее 1% отн.):

$$P_{\tau} = P_{\text{кип}}^0 \tau^{(\alpha_0 + \alpha_1/\tau + \alpha_2\tau + \alpha_3\rho_1^{20} + \alpha_4\rho_1^{22} + \alpha_5 T_{\text{кип}} / 273,16)},$$

где $P_{\text{кип}}^0$ – ДНП при температуре кипения (т.е. атмосферное)
 $\tau = T/T_{\text{кип}}; \alpha_0 = -2,8718; \alpha_1 = 10,4113; \alpha_2 = 2,5858; \alpha_3 = -2,8981; \alpha_4 = 2,081$
 $\alpha_5 = 1,2406$.

3.5.6. Температура кипения при нестандартных давлениях

В химической технологии информацией о температуре кипения химических веществ при нестандартных давлениях P ($T_{\text{кип}}^n$) пользуются при расчетах технологических процессов, осуществляемых при вакууме или давлениях выше атмосферного, и обычно довольствуются табулированными экспериментальными данными или же номограммами. Поскольку $T_{\text{кип}}^n$ определяется из условия равенства ДНП жидкости P_{τ} внешнему давлению P , то барическую зависимость температуры кипения химических веществ следует рассматривать как обратную функцию термической зависимости ДНП при усло-

вии $P_T = P$. Применительно к углеводородам и узким нефтяным фракциям автором предлагается следующая универсальная формула для расчетов $T_{\text{кип}}^{\text{II}}$ (с погрешностью менее 1,5% отн.):

$$T_{\text{кип}}^{\text{II}} = P^0 \pi \quad (\alpha_0 + \alpha_1/\pi + \alpha_2\pi + \alpha_3\rho_4^{20} + \alpha_4\rho_4^{20^2} + \alpha_5T_{\text{кип}}^0/273,16),$$

где $\pi = P/P^0$, $T_{\text{кип}}^0$ – стандартная температура кипения, °К, $\alpha_0=0,0213$; $\alpha_1=-11,6338$; $\alpha_2=1,63 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_3=-0,013$; $\alpha_4=9,29 \cdot 10^{-3}$; $\alpha_5=-8,45 \cdot 10^{-4}$.

3.5.7. Критические свойства и приведенные параметры

Критическая температура ($T_{\text{кр}}$), названная по предложению Д.И. Менделеева абсолютной температурой кипения – температура, при которой исчезает различие между жидко- и газообразным состоянием вещества. При температурах свыше $T_{\text{кр}}$ вещество переходит в сверхкритическое состояние без кипения и парообразования (фазовый переход 2-го рода), при котором теплота испарения, поверхностное натяжение и энергии межмолекулярного взаимодействия равны нулю. При сверхкритическом состоянии возникают характерные флуктуации плотности (расслоение по высоте сосуда), что приводит к рассеянию света, затуханию звука и другим аномальным явлениям, таким как сверхпроводимость и сверхтекучесть гелия. Вещество в сверхкритическом состоянии можно представить как совокупность изолированных друг от друга молекул (как молекулярный «песок»). Для веществ, находящихся в сверхкритическом состоянии, не применимы закономерности абсорбции, адсорбции, экстракции и ректификации. Их в смесях с «докритическими» жидкостями можно разделить лишь гравитационным отстоем (см. §6.3.3). Критическое давление ($P_{\text{кр}}$) – давление насыщенных паров химических веществ при критической температуре. Критический объем ($V_{\text{кр}}$) – удельный объем, занимаемый веществом при критических температуре и давлении.

Для расчетов критических свойств углеводородов и нефтяных фракций $\Phi_{\text{кр}}$ ($T_{\text{кр}}$, $P_{\text{кр}}$) автором предложена универсальная формула

$$\Phi_{\text{кр}} = \varphi t_s \quad (\alpha_0 + \alpha_1/t_s + \alpha_2 t_s + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 \rho_4^{20^2}),$$

со следующими значениями коэффициентов:

$\Phi_{кр}$	φ	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4
$T_{кр} \text{ } ^\circ\text{K}$	243,9287	-0,1666	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$-4,6 \cdot 10^{-3}$	1,8263	-0,9851
$P_{кр} \text{ (бар)}$	713,5239	-5,5857	-2,0536	-0,095	8,8093	-4,370
$V_{кр} \text{ (см}^3\text{/моль)}$	65,7138	5,4758	-3,9938	-0,578	-5,9245	2,8085
$Z_{кр}$	0,7199	-0,6027	-2,0109	-0,0461	1,2654	-0,6977

где $\tau_s = T_{кип}^* / 100$.

Приведенные свойства рассчитываются как

$$T_{пр} = T / T_{кр}, \quad P_{пр} = P / P_{кр}, \quad V_{кр} = V / V_{кр}.$$

Они связаны соотношением

$$P_{кр} V_{кр} = Z_{кр} R T_{кр}.$$

Для углеводородов и нефтяных фракций

$$Z_{кр} \approx 0,26 - 0,27.$$

3.5.8. Фугитивность

Характеризует степень отклонения свойств реальных газов и паров от рассчитываемых по уравнениям состояния идеального газа. Фугитивность (f) измеряется в тех же единицах, что и ДНП и заменяет его в уравнениях идеального состояния применительно к реальным газам, парам и жидкостям:

$$f = ZP,$$

где Z – коэффициент фугитивности (сжимаемости). Для идеального газа $z=1$.

Установлено, что Z является функцией приведенных температуры и давления. При инженерных расчетах значения коэффициента фугитивности Z определяют по эмпирическим уравнениям или по специальным номограммам.

3.5.9. Вязкость и вязкостно-температурные свойства

Вязкость является одной из важнейших характеристик нефтей и нефтепродуктов. Она определяет подвижность нефтепродуктов в

условиях эксплуатации двигателей, машин и механизмов, существенно влияет на расход энергии при транспортировании, фильтрации, перемещивании. Различают динамическую (η), кинематическую (ν) и условную (ВУ) вязкости.

В нефтепереработке наиболее широко пользуются кинематической вязкостью, численно равной отношению динамической вязкости нефтепродукта к его плотности $\nu = \eta/\rho$. Единицей измерения ν является $\text{см}^2/\text{с}$ (стокс) или $\text{мм}^2/\text{с}$ (сантистокс).

Как и другие характеристики, вязкость нефти и нефтяных фракций зависит от их химического состава и определяется силами межмолекулярного взаимодействия. Чем выше температура кипения нефтяной фракции, тем больше ее вязкость. Наивысшей вязкостью обладают остатки от перегонки нефти и смолисто-асфальтеновые вещества. Среди классов углеводородов наименьшую вязкость имеют парафиновые, наибольшую – нафтеновые, а ароматические углеводороды занимают промежуточное положение. Возрастание числа циклов в молекулах цикланов и аренов, а также удлинение их боковых цепей приводят к повышению вязкости.

Вязкость сильно зависит от температуры, поэтому всегда указывается температура. В технических требованиях на нефтепродукты обычно нормируется вязкость при 50 и 100, реже 20°C.

Для расчетов вязкости при различных температурах предложено множество эмпирических формул. Наибольшее распространение получила формула Вальтера:

$$\lg \lg (\nu_t + 0,6) = A - B \lg T,$$

где A и B – постоянные величины.

Зависимость вязкости от температуры имеет важное значение особенно для смазочных масел с точки зрения обеспечения надежной смазки трущихся деталей в широком интервале температур эксплуатации машин и механизмов. Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел предложены различные показатели, такие, как индекс вязкости (ИВ), отношение вязкостей ν_{50}/ν_{100} и др. Индекс вязкости – условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику испытуемого масла и эталонных масел. Значение ИВ рассчитывается по специальным таблицам на основании значений ν_{50} и ν_{100} масел. Чем меньше меняется вязкость масла с изменением температуры, тем выше его ИВ. Установлено, что ИВ зависит от химического состава масла и структуры углево-

дородов. Наибольшим значением ИВ обладают парафиновые углеводороды, наименьшим – полициклические ароматические с короткими боковыми цепями.

Вязкость – не аддитивное свойство, поэтому вязкость смеси нефтяных дистиллятов или масел определяется либо экспериментально, или по специальным номограммам, построенным по сложным эмпирическим уравнениям, например, по формуле Вальтера:

$$lg\ lg(v_{cm}+0,6) = x_1 lg\ lg(v_1+0,6) + x_2 lg\ lg(v_2+0,6),$$

где x_1 и x_2 – массовая доля компонентов смеси.

3.5.10. Тепловые свойства

При технологических расчетах аппаратов НПЗ приходится пользоваться такими значениями тепловых свойств нефтей и нефтепродуктов, как теплоемкость, энтальпия (теплосодержание), теплота сгорания и т.д.

Теплоемкость – количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус. Различают истинную ($C_{ист}$) и среднюю (\bar{C}) теплоемкости, соответствующие либо бесконечно малому изменению или разности температур. В зависимости от способа выражения состава вещества различают массовую, мольную и объемную теплоемкости. Чаще применяют массовую теплоемкость, единица ее измерения в СИ – Джоуль на килограмм–Кельвин (Дж/кг К), допускаются также кратные единицы – кДж/кг К, МДж/кг К. Различают также изобарную теплоемкость (при постоянном давлении – C_p) и изохорную теплоемкость (при постоянном объеме – C_v).

Для расчета средней теплоемкости жидких нефтепродуктов предложены уравнение Фортча и Уитмена:

$$C_p = 1,444 + 0,000371(T_{cp} - 273)(2,1 - p_{15}^{15}),$$

уравнение Крэга:

$$C_p = (0,762 - 0,0034T_{cp}) / \sqrt{\rho_{15}^{15}}$$

и другие.

Для определения средней теплоемкости паров и нефтяных фракций в интервале до 350°C можно пользоваться уравнением Бальке и Кей:

$$C_p = (4 - \rho_{15}^{15})(1,8T + 211) / 1541.$$

Теплота испарения – количество теплоты, поглощаемое жидкостью при переходе ее в насыщенный пар. Теплота испарения нефтепродуктов меньше теплоты испарения воды. Значение теплоты испарения L для некоторых нефтепродуктов (в кДж/кг):

<i>Бензин</i>	<i>293-314</i>
<i>Керосин</i>	<i>230-251</i>
<i>Масла</i>	<i>167-219</i>

Для определения теплоты испарения парафинистых низкокипящих нефтепродуктов можно использовать уравнение Крэга:

$$L = (354,1 - 0,3768T_{\text{ср.м}}) / \rho_{15}^{15}$$

Энтальпия (теплосодержание). Удельная энтальпия жидких нефтепродуктов при температуре t численно равна количеству тепла (в кДж), необходимому для нагрева единицы количества продукта от температуры 0°C до заданной температуры. Энтальпия паров (q_T^n) больше энтальпии жидкости (q_T^*) на величину теплоты испарения и перегрева паров. Приведем наиболее часто используемые уравнения для расчета энтальпии жидких и парообразных нефтепродуктов (в кДж/кг) при атмосферном давлении:

уравнение Фортча и Уитмена:

$$q_T^* = (0,001855T^2 + 0,4317T - 256,11)(2,1 - \rho_{15}^{15}),$$

уравнение Крэга:

$$q_T^* = (0,0017T^2 + 0,762T - 334,25) / \sqrt{\rho_{15}^{15}},$$

уравнение Уэйра и Итона:

$$q_T^n = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99.$$

Для термической зависимости энтальпии нефтяных фракций автором предложена более удобная и адекватная формула

$$q_T^* = (-334,25 + 0,762\tau + 0,0017\tau^2) / \sqrt{\rho_4^{20}},$$

где $\tau = T / 273$,

$$q_r^n = (31,15 + 79,09\tau^* + 79,46\tau^{*2})(3,1 - \rho_4^{20}),$$

где $\tau^* = \tau/323$.

Теплота сгорания (теплотворная способность) – количество тепла (в Дж), выделяющееся при полном сгорании единицы массы (кг) топлива (нефти, нефтепродуктов) при нормальных условиях. Различают высшую (Q_v) и низшую (Q_n) теплоты сгорания. Q_v отличается от Q_n на величину теплоты полной конденсации водяных паров, образующихся из влаги топлива и при сгорании углеводородов.

Для расчета Q_n используются следующие формулы (в кДж/кг):

$$Q_n = 46423 + 3169\rho_{15}^{15} - 8792(\rho_{15}^{15})^2,$$

или формула Д.И. Менделеева:

$$Q_n = 339,1C + 1030H - 108,9(O-S) - 16,75W,$$

где C, H, O, S, W – содержание (в % масс.) в топливе углерода, водорода, кислорода, серы и влаги.

3.5.11. Низкотемпературные свойства

Для характеристики низкотемпературных свойств нефтепродуктов введены следующие условные показатели: для нефти, дизельных и котельных топлив – температура помутнения; для карбюраторных и реактивных топлив, содержащих ароматические углеводороды, – температура начала кристаллизации. Метод их определения заключается в охлаждении образца нефтепродукта в стандартных условиях в стандартной аппаратуре. Температура появления мути отмечается как температура помутнения. Причиной помутнения топлив является выпадение кристаллов льда и парафиновых углеводородов. Температурой застывания считается температура, при которой охлаждаемый продукт теряет подвижность. Потеря подвижности вызывается либо повышением вязкости нефтепродукта, либо образованием кристаллического каркаса из кристаллов парафина и церезина, внутри которого удерживаются

загустевшие жидкие углеводороды. Чем больше содержание парафинов в нефтепродукте, тем выше температура его застывания.

За температуру начала кристаллизации принимают максимальную температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы ароматических углеводородов, прежде всего бензола, который затвердевает при $5,5^{\circ}\text{C}$. Эти кристаллы, хотя и не приводят к потере текучести топлив, тем не менее опасны для эксплуатации двигателей, поскольку забивают их топливные фильтры и нарушают подачу топлива. Поэтому по техническим условиям температура начала кристаллизации авиационных и реактивных топлив нормируется не менее минус 60°C .

3.5.12. Оптические свойства

В лабораторной практике и научных исследованиях для определения химического состава нефтепродуктов в дополнение к химическим методам анализа часто используют такие оптические свойства, как цвет, коэффициент (показатель) преломления, оптическая активность, молекулярная рефракция и дисперсия. Эти показатели внесены в ГОСТы на некоторые нефтепродукты. Кроме того, по оптическим показателям можно судить о глубине очистки нефтепродуктов, о возрасте и происхождении нефти.

Углеводороды нефти бесцветны. Тот или иной цвет нефтям и нефтепродуктам придает содержащиеся в них смолисто-асфальтеновые вещества, некоторые продукты окисления. Обычно чем тяжелее нефть и нефтепродукты, тем больше содержится в них смолисто-асфальтеновых веществ и тем они темнее. В результате глубокой очистки нефтяных дистиллятов можно получить бесцветные нефтепродукты. Осветление нефти в природных условиях происходит при ее миграции в недрах земли через горные породы, в частности, через толщи глин.

Показатель преломления (n_D) – важная константа, которая позволяет судить о групповом углеводородном составе нефти и нефтяных дистиллятов, а в сочетании с плотностью и молярной массой – рассчитать структурно-групповой состав нефтяных фракций.

Чем больше плотность нефтепродукта, тем выше его показатель преломления. Показатель преломления циклических соединений больше, чем алифатических. Циклоалканы занимают промежуточное

положение между аренами и алканами. В гомологических рядах углеводородов наблюдается линейная зависимость между плотностью и показателем преломления. Для фракций циклоалканов существует симбатная зависимость между температурой кипения или молярной массой и показателем преломления.

Кроме показателя преломления, весьма важными характеристиками являются некоторые его производные, например, удельная (R) и молярная (R_M) рефракция:

$$R_1 = (n_D - 1)/\rho \text{ (формула Гладстона – Даля),}$$

$$R_2 = (n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)\rho \text{ (формула Лорентц – Лоренца),}$$

$$R_{1M} = R_1 M \text{ и } R_{2M} = R_2 M,$$

где ρ – плотность нефтепродукта, измеренная при той же температуре, что и показатель преломления.

Удельная, особенно молярная, рефракция обладает аддитивностью и позволяет количественно определить групповой состав и структуру углеводородов нефтяных фракций.

Оптическая активность является также ценной характеристикой нефти и нефтепродуктов. Нефти в основном вращают плоскость поляризации вправо, однако встречаются и левовращающие нефти, что, возможно, обусловлено наличием в них продуктов распада исходных нефтематеринских веществ – терпенов и стеренов.

3.6. Классификация нефтей

На начальном этапе развития нефтяной промышленности основным показателем качества нефти была плотность. Нефти делили на легкие ($\rho_{15}^{15} < 0,828$), утяжеленные ($\rho_{15}^{15} = 0,828 - 0,884$) и тяжелые ($\rho_{15}^{15} > 0,884$). В легких нефтях содержится больше бензиновых и керосиновых фракций и сравнительно мало серы и смол. Из этих нефтей можно вырабатывать смазочные масла высокого качества. Тяжелые нефти, напротив, характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений и потому мало пригодны для производства масел и дают относительно малый выход топливных фракций.

Предложено множество научных классификаций нефтей (химическая, генетическая, технологическая и др.), но до сих пор нет единой международной их классификации.

3.6.1. Химическая классификация

Горным бюро США предложен вариант химической классификации, в основу которого положена связь между плотностью и углеводородным составом легкой и тяжелой частей нефти.

Классификация, отражающая только химический состав нефти, предложена сотрудниками Грозненского нефтяного научно-исследовательского института (ГрозНИИ). За основу этой классификации принято преимущественное содержание в нефти одного или нескольких классов углеводородов. Различают 6 типов нефтей: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтенароматические, нафтенароматические и ароматические.

В парафиновых нефтях (типа узеньской, жетыбайской) все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые не менее 50%, а масляные – 20% и более. Количество асфальтенов и смол исключительно мало.

В парафино-нафтеновых нефтях и их фракциях преобладают алканы и циклоалканы, содержание аренов и смолисто-асфальтовых веществ мало. К ним относятся большинство нефтей Урало-Поволжья и Западной Сибири.

Для нафтеновых нефтей характерно высокое (до 60% и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Они содержат минимальное количество твердых парафинов, смол и асфальтенов. К нафтеновым относятся нефти, добываемые в Баку (балаханская и сураханская) и на Эмбе (доссорская и макатская) и др.

В парафино-нафтенароматических нефтях содержатся примерно в равных количествах углеводороды всех трех классов, твердых парафинов не более 1,5%. Количество смол и асфальтенов достигает 10%.

Нафтенароматические нефти характеризуются преобладающим содержанием цикланов и аренов, особенно в тяжелых фракциях. Алканы содержатся в небольшом количестве только в легких фракциях. В состав этих нефтей входит около 15 – 20% смол и асфальтенов.

Ароматические нефти характеризуются преобладанием аренов во всех фракциях и высокой плотностью. К ним относятся прорвинская в Казахстане и бугурусланская в Татарстане.

3.6.2. Технологическая классификация

В нашей стране с 1991 г. действует технологическая классификация нефтей (табл.3.4). Нефти подразделяют по следующим показателям на: 1) три класса (I–III) по содержанию серы в нефти (малосернистые, сернистые и высокосернистые), а также в бензине (н.к. – 180 °С), в реактивном (120 – 240 °С) и дизельном топливе (240–350°С); 2) три типа по потенциальному содержанию фракций, перегоняющихся до 350 °С (T_1 – T_3); 3) четыре группы по потенциальному содержанию базовых масел (M_1 – M_4); 4) четыре подгруппы по качеству базовых масел, оцениваемому индексом вязкости (I_1 – I_4); 5) три вида по содержанию парафинов (P_1 – P_3).

Из малопарафинистых нефтей вида P_1 можно получать без депарафинизации реактивные и зимние дизельные топлива, а также дистиллятные базовые масла. Из парафинистых нефтей P_2 без депарафинизации можно получить реактивное и лишь летнее дизельное топливо. Из высокопарафинистых нефтей P_3 , содержащих более 6% парафинов, даже летнее дизельное топливо можно получить только после депарафинизации.

Используя эту классификацию, для любой промышленной нефти можно составить шифр. В табл. 3.5 в качестве примера приводится характеристика некоторых отечественных нефтей и их шифр по технологической классификации. По шифру нефти можно легко составить представление о наиболее рациональных схемах ее переработки и обосновать необходимость в процессах облагораживания нефтепродуктов.

3.7. Производственно-проектная оценка и основные направления переработки нефтей и газоконденсатов

Нефтеперерабатывающая промышленность – отрасль тяжелой промышленности, охватывающая переработку нефти и газовых конденсатов и производство высококачественных товарных нефтепродуктов: моторных и энергетических топлив, смазочных масел, битумов, нефтяного кокса, парафинов, растворителей, элементной серы, термогазойля, нефтехимического сырья и товаров народного потребления.

Технологическая классификация нефтей

Показатель качества нефти	Класс			Тип			Группа				Подгруппа				Вид		
	I	II	III	T ₁	T ₂	T ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	П ₁	П ₂	П ₃
Содержание серы, % масс.																	
в нефти	≤0,50	0,51-2,00	>2,00														
бензине	≤0,10	≤0,10	>0,10														
реактивном топливе	≤0,10	≤0,25	>0,25														
дизельном топливе	≤0,20	≤1,00	>1,00														
Содержание фракций до 350°C, % масс.				≥55,0	45,0-54,9	≤45,0											
Потенциальное содержание базовых масел, % масс.																	
на нефть							>25,0	15,0-24,9	15,0-24,9	<15,0							
на мазут свыше 350 °C							>45,0	>45,0	30,0-44,9	<30,0							
Индекс вязкости базовых масел											>95,0	90,0-95,0	85,0-89,9	<85,0			
Содержание парафинов в нефти, % масс.															≤1,50	1,50-6,00	>6,00

Таблица 3.5

Краткая характеристика некоторых отечественных нефтей и их шифр по технологической классификации

Название нефти	Содержание серы, % масс.				Выход фракций до 350°C, % масс.	Потенциальное содержание базовых масел		Индекс вязкости	Содержание парафинов в нефти, % масс.	Шифр нефти
	нефть	бензин	реактивное топливо	дизельное топливо		на нефть	на мазут			
Туймазинская	1,44	0,03	0,14	0,96	53,4	15	32	85+88	4,1	22232
Самотлорская	0,96	0,011	0,036	0,5	58,2	27,6	54	90+92	2,3	21122
Жирновская	0,29	0,1	0,13	0,18	50,8	19,3	39	95+99	5,1	22212
Жетыбайская	0,1	0,005	0,008	0,03	41,2	20,5	34,8	95+ 100	23,4	12213
Троицко - Анастасиевская	0,22	0,036	0,061	0,08	48,3	28,2	54,8	40+66	1	12141
Арланская	3,04	0,12	0,35	2,51	42,8				3,4	33 2

Промышленная переработка нефти и газовых конденсатов на современных нефтеперерабатывающих заводах (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: 1) топливное; 2) топливно-масляное и 3) нефтехимическое или комплексное (топливно-нефтехимическое или топливно-масляно-нефтехимическое).

При топливном направлении нефть и газовый конденсат в основном перерабатываются на моторные и котельные топлива. Переработка нефти на НПЗ топливного профиля может быть глубокой и неглубокой. Технологическая схема НПЗ с неглубокой переработкой отличается небольшим числом технологических процессов и небольшим ассортиментом нефтепродуктов. Выход моторных топлив по этой схеме не превышает 55–60 % масс. и зависит в основном от фракционного состава перерабатываемого нефтяного сырья. Выход котельного топлива составляет 30–35 % масс.

При глубокой переработке стремятся получить максимально высокий выход высококачественных моторных топлив путем вовлечения в их производство остатков атмосферной и вакуумной перегонки, а также нефтезаводских газов. Выход котельного топлива в этом варианте сводится к минимуму. Глубина переработки нефти при этом достигает до 70–90 % масс.

По топливно-масляному варианту переработки нефти наряду с моторными топливами получают различные сорта смазочных масел. 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, соответственно схем переработки нефтяного сырья и ассортимента выпускаемых нефтепродуктов обуславливается прежде всего качеством нефти, ее отдельных топливных и масляных фракций, требованиями на качество товарных нефтепродуктов, а также потребностями в них данного экономического района.

Предварительную оценку потенциальных возможностей нефтяного сырья можно осуществить по комплексу показателей, входящих в технологическую классификацию нефтей. Однако этих показателей недостаточно для определения набора технологических процессов, ассортимента и качества нефтепродуктов, для составления материального баланса установок, цехов и НПЗ в целом и т.д. Для этих целей в лабораториях научно-исследовательских институтов проводят тщательные исследования по установлению всех требуемых для проектных разработок показателей качества исходного нефтяного сырья, его узких фракций, топливных и масляных компонентов, промежуточного сырья для технологических процессов и т.д. Результаты этих исследований представляют обычно в виде кривых зависимости ИТК, плотности, молекулярной массы, содержания серы, низкотемпературных и вязкостных свойств от фракционного состава нефти (рис. 3.3), а также в форме таблиц с показателями, характеризующими качество данной нефти, ее фракций и компонентов нефтепродуктов. Справочный материал с подробными данными по физико-химическим свойствам отечественных нефтей, имеющих промышленное значение, приводится в многотомном издании «Нефти СССР» (М.: Химия).

3.8. Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов

Технологические процессы НПЗ принято классифицировать на следующие 2 группы: физические и химические.

1. Физическими (массообменными) процессами достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фракции) без химических превращений и удаление

(извлечение) из фракций нефти, нефтяных остатков, масляных фракций, газоконденсатов и газов нежелательных компонентов (полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов, тугоплавких парафинов), неуглеводородных соединений.

Физические процессы по типу массообмена можно подразделить на следующие типы:

- 1.1 – гравитационные (ЭЛОУ);
- 1.2 – ректификационные (АТ, АВТ, ГФУ и др.);
- 1.3 – экстракционные (деасфальтизация, селективная очистка, депарафинизация кристаллизацией);
- 1.4 – адсорбционные (депарафинизация цеолитная, контактная очистка);
- 1.5 – абсорбционные (АГФУ, очистка от H_2S , CO_2).

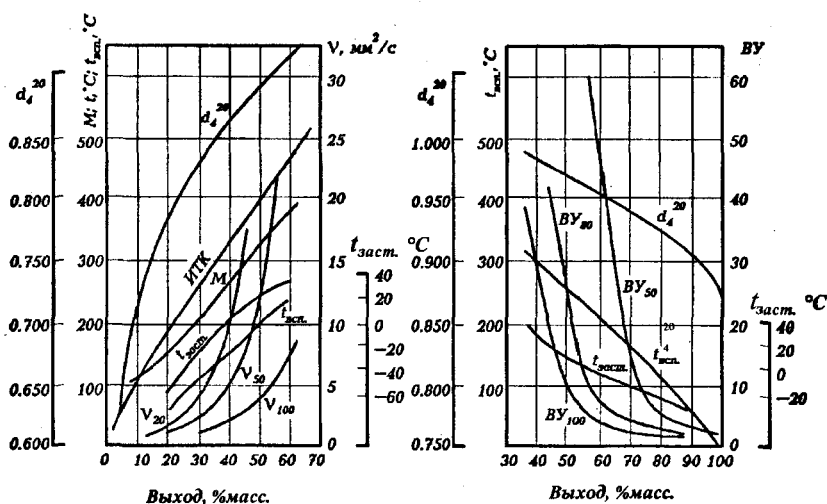


Рис. 3.3. Характеристика нефти и ее остатка

2. В химических процессах переработка нефтяного сырья осуществляется путем химических превращений с получением новых продуктов, не содержащихся в исходном сырье. Химические процес-

сы, применяемые на современных НПЗ, по способу активации химических реакций подразделяются на:

2.1 – термические;

2.2 – каталитические.

Термические процессы по типу протекающих химических реакций можно подразделить на следующие типы:

2.1.1 – термодеструктивные (термический крекинг, висбрекинг, коксование, пиролиз, пекование, производство технического углерода и др.);

2.1.2 – термоокислительные (производство битума, газификация кокса, углей и др.).

В термодеструктивных процессах протекают преимущественно реакции распада (крекинга) молекул сырья на низкомолекулярные, а также реакции конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например кокса, пека и др.

Каталитические процессы по типу катализа можно классифицировать на следующие типы:

2.2.1 – гетеролитические, протекающие по механизму кислотно-го катализа (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, производство эфиров и др.);

2.2.2 – гомолитические, протекающие по механизму окислительно-восстановительного (электронного) катализа (производства водорода и синтез газов, метанола, элементной серы);

2.2.3 – гидрокаталитические, протекающие по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка, гидрообессеривание гидрокрекинг, каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, селективная гидродепарафинизация и др.).

Главным процессом переработки нефти (после ЭЛОУ – электрообессоливающей установки) является атмосферная перегонка (АТ– атмосферная трубчатка), где отбираются топливные фракции (бензиновые, осветительного керосина, реактивного и дизельного топлив) и мазут, используемый либо как компонент котельного топлива, либо как сырье для последующей глубокой переработки. Топливные фракции атмосферной перегонки далее подвергаются облагораживанию: гидроочистке от гетероатомных соеди-

нений, а бензины – каталитическому риформингу с целью повышения их качества или получения индивидуальных ароматических углеводородов – сырья нефтехимии (бензола, толуола, ксилолов и др.). Из мазута путем вакуумной перегонки (на установках ВТ – вакуумной трубчатки) получают либо широкую фракцию (350 – 500°С) вакуумного газойля – сырья для последующей переработки на установках каталитического крекинга или гидрокрекинга с получением, главным образом, компонентов моторных топлив, либо узкие дистиллятные масляные фракции, направляемые далее на последующие процессы очистки (селективная очистка, депарафинизация и др.) Остаток вакуумной перегонки – гудрон – служит при необходимости для получения остаточных масел или как сырье для глубокой переработки с получением дополнительного количества моторных топлив, нефтяного кокса, дорожного и строительного битума или же в качестве компонента котельного топлива.

Вопросы

1. Как определяется фракционирующий состав нефти?
2. Парафиновые углеводороды в нефтях и их распределение по фракциям.
3. Как распределены нафтеновые углеводороды по фракциям нефтей?
4. Как распределены ароматические углеводороды по фракциям нефтей?
5. Типы и распределение по фракциям нефтей серосодержащих соединений.
6. Типы азотистых соединений нефтей и их распределение по фракциям.
7. Как определяют групповой химический состав нефтяных остатков?
8. Перечислите наиболее существенные отличия смол от асфальтенов.

9. Что такое карбены и карбониды?

10. Назовите основные показатели физических свойств нефтей и нефтепродуктов.

11. Какова сущность химической классификации нефти?

12. Напишите шифры некоторых нефтей по технологической их классификации.

13. Перечислите основные направления переработки нефти.

14. Перечислите основные технологические процессы переработки нефти и газа в соответствии с научной классификацией.

КЛАССИФИКАЦИЯ И ТОВАРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЕПРОДУКТОВ

4.1. Классификация товарных нефтепродуктов

Нефтеперерабатывающая промышленность вырабатывает исключительно большой ассортимент (более 500 наименований) газообразных, жидких и твердых нефтепродуктов. Требования к ним весьма разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися условиями применения или эксплуатации того или иного конкретного нефтепродукта.

В основу классификации товарных нефтепродуктов могут быть положены различные принципы, например, по фазовому составу или способу их производства. Поскольку требования как к объему производства, так и к качеству товаров диктуют их потребители, то принято классифицировать нефтепродукты по их назначению, т.е. по направлению их использования в отраслях народного хозяйства.

В соответствии с этим различают следующие группы нефтепродуктов:

- 1) моторные топлива;
- 2) энергетические топлива;
- 3) нефтяные масла;
- 4) углеродные и вяжущие материалы;
- 5) нефтехимическое сырье;
- 6) нефтепродукты специального назначения.

Моторные топлива в зависимости от принципа работы двигателей подразделяют на:

- 1.1. Карбюраторные (авиационные и автомобильные бензины);
- 1.2. Реактивные.
- 1.3. Дизельные.

Энергетические топлива подразделяются на:

- 2.1. Газотурбинные.
- 2.2. Котельные.

Нефтяные масла подразделяют на смазочные и несмазочные. Различают следующие подгруппы смазочных масел:

3.1. Моторные (для поршневых и для реактивных двигателей).

3.2. Трансмиссионные и осевые, предназначенные для смазки автомобильных и тракторных гипоидных трансмиссий (зубчатых передач различных типов) и шеек осей железнодорожных вагонов и тепловозов.

3.3. Индустриальные масла предназначены для смазки станков, машин и механизмов различного промышленного оборудования, работающих в разнообразных условиях и с различной скоростью и нагрузкой. По значению вязкости их подразделяют на легкие (швейное, сепараторное, вазелиновое, приборное, веретенное, велосит и др.), средние (для средних режимов скоростей и нагрузок) и тяжелые (для смазки кранов, буровых установок, оборудования мартеновских печей, прокатных станов и др.).

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

Несмазочные (специальные) масла предназначены не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических устройствах, в трансформаторах, конденсаторах, маслонаполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды (трансформаторное, конденсаторное, гидравлическое, вакуумное), а также такие, как вазелиновое, медицинское, парфюмерное, смазочно-охлаждающие жидкости и др.

Углеродные и вяжущие материалы включают:

4.1. Нефтяные коксы.

4.2. Битумы.

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

Нефтехимическое сырье. К этой группе можно отнести:

5.1. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.).

5.2. Сырье для пиролиза (нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы и др.).

5.3. Парафины и церезины. Вырабатываются как жидкие (получаемые карбамидной и адсорбционной депарафинизацией нефтяных дистиллятов), так и твердые (получаемые при депарафинизации масел). Жидкие парафины являются сырьем для получения белковитаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностноактивных веществ.

Нефтепродукты специального назначения подразделяются на:

6.1. Термогазойль (сырье для производства технического углерода).

6.2. Консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные).

6.3. Осветительный керосин.

6.4. Присадки к топливам и маслам, дезэмульгаторы.

6.5. Элементная сера.

6.6. Водород и др.

4.2. Основы химмотологии моторных топлив и смазочных масел

4.2.1. Химмотология – новая отрасль знаний

В потреблении нефтепродуктов более 50% в настоящее время составляют моторные топлива. Ежегодно в мире потребляется около 1,5 млрд т моторных топлив, сжигаемых в многомиллионных двигателях внутреннего сгорания (ДВС), установленных в автомобильных, железнодорожных и авиационных транспортных машинах, речных и морских судах, сельскохозяйственной, строительной и военной технике и т.д. В настоящее время и в перспективе возможностей для удовлетворения потребностей в топливах и смазочных маслах (ТСМ) за счет увеличения объемов нефтепереработки (т.е. экстенсивного развития) практически исчерпаны. Углубление и химизация переработки нефти позволяет только частично, но не полностью, особенно в перспективе, решить проблему обеспечения народного хозяйства ТСМ. Для преодоления несоответствия между потребностями в ТСМ и возможностями нефтепереработки необходимы совместные усилия прежде всего производителей как ТСМ, так и ДВС, а также их потребителей. Для решения этой актуальной проблемы применимы следующие три направления сбалансированного развития ТСМ и ДВС и их потребления:

1. Увеличение ресурсов ТСМ путем:

- углубления и химизации переработки нефти;
- оптимизации качества ТСМ с целью расширения ресурсов и снижения фактического их расхода при эксплуатации ДВС.

2. Снижение расхода ТСМ в ДВС путем:

- дизелизации автомобильного парка;
- конструктивного усовершенствования ДВС и транспортной техники;
- экономичной эксплуатации ДВС, техники и рациональным применением ТСМ.

3. Применение таких альтернативных топлив, как:

- газообразные углеводородные топлива и водород;
- топливо из углей, сланцев и других не нефтяных горючих ископаемых;
- кислородсодержащие топлива и их компоненты (спирты, эфиры и др.).

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

Химмотология – это наука об эксплуатационных свойствах, качестве и рациональном применении в технике топлив, масел, смазок и специальных жидкостей.

Химмотология опирается на такие науки, как химическая технология топлив и масел, физическая химия горения топлив, теплотехника, машиноведение, квалиметрия (наука о качестве продукции), трибология (наука о трении и износе механизмов), экономика и экология и т.д. Она является по существу связующим и координирующим звеном в химмотологической системе ТСМ – ДВС – эксплуатация.

К важнейшим задачам химмотологической науки относятся:

- установление химмотологических закономерностей процессов, происходящих в ДВС и механизмах при применении ТСМ, совершенствование конструкции и повышение надежности и долговечности ДВС;
- разработка и технико-экономическое обоснование оптимального уровня эксплуатационных свойств ТСМ, совершенствование стандартов и технических условий, а также методов испытаний ТСМ в стендовых и эксплуатационных условиях и т.д.

Что такое качество ТСМ? Под качеством ТСМ понимается совокупность свойств, обуславливающих их пригодность для использования по назначению. В этом химмотологическом определении подчеркивается главное назначение ТСМ – удовлетворять определенные потребности общества.

Всю совокупность свойств ТСМ, определяющих их качество, можно подразделить на следующие три группы: 1) физико-химические; 2) эксплуатационные; 3) технические.

К физико-химическим относятся свойства, характеризующие состояние ТСМ и их состав (плотность, вязкость, теплоемкость, элементный, фракционный и групповой углеводородный составы и т.д.). Эти методы позволяют косвенно судить о том или ином эксплуатационном свойстве. Например, по фракционному составу судят о пусковых свойствах бензинов, по плотности реактивного топлива – о дальности полета и т.д.

Эксплуатационные свойства ТСМ призваны обеспечить надежность и экономичность эксплуатации двигателей, машин и механизмов, характеризуют полезный эффект от их использования по назначению и определяют область их применения (испаряемость, горючесть, воспламеняемость, детонационная стойкость, прокачиваемость, склонность к образованию отложений и т.д.).

Для оценки эксплуатационных свойств ТСМ применяются:

– квалификационные (лабораторные) методы оценки. Они базируются на использовании различных модельных установок (в т.ч. одноцилиндровых ДВС) и специальных лабораторных приборов, позволяющих в заданных условиях (иногда в экстремальных) проводить сравнительную оценку эксплуатационных свойств опытных и эталонных образцов ТСМ;

– стендовые методы испытания опытных образцов ТСМ, проводимые на натурных двигателях и механизмах по специальным программам;

– эксплуатационные испытания ТСМ, проводимые на натурной технике в реальных условиях ее эксплуатации по специальным программам.

К разновидностям эксплуатационных испытаний ТСМ можно отнести: заводские, заводские ходовые, лабораторно-дорожные, полигонные, контрольно-летные испытания, опытная эксплуатация техники, эксплуатация под наблюдением и другие.

Технические свойства ТСМ проявляются в процессах хранения и транспортирования и длительной эксплуатации (иногда называют их как экологические свойства). К ним относятся:

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

Необходимо отметить, что не все свойства равноценны при оценке качества ТСМ. Принято наиболее важный показатель качества использовать при маркировке ТСМ. Например, для автомобильных бензинов наиболее важным эксплуатационным показателем качества является детонационная стойкость, поэтому она нашла отражение в марках бензинов в виде цифр, характеризующих октановое число. Для дизельных же топлив определяющим свойством является температура застывания, которую и указывают при их маркировке (летние, зимние или арктические топлива) и т.д.

4.2.2. Классификация и принципы работы тепловых двигателей

Тепловые двигатели предназначены для преобразования тепловой энергии, выделяющейся при сгорании топлива, в механическую. Тепловые двигатели подразделяют на двигатели с внешним сгоранием (паровые машины, паровые турбины) и двигатели внутреннего сгорания.

Наибольшее распространение среди тепловых двигателей получили двигатели внутреннего сгорания. В этих двигателях основные процессы – сжигание топлива, выделение теплоты и ее преобразование в механическую работу – происходят непосредственно внутри двигателя. Такие двигатели используют во всех видах транспорта: автомобильном, железнодорожном, водном и авиационном, а также в сельскохозяйственном производстве, в строительстве и в других отраслях народного хозяйства.

ДВС подразделяются на: 1) двигатели с периодическим сгоранием топлива (поршневые); 2) двигатели с непрерывным сгоранием топлива.

Первая группа ДВС, в свою очередь, подразделяется на: а) двигатели с принудительным воспламенением (карбюраторные); б) двигатели с самовоспламенением – быстроходные и тихоходные дизели.

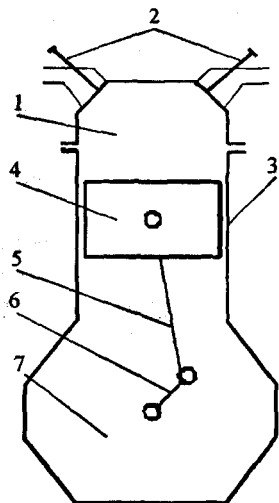


Рис. 4.1. Схема устройства двигателя внутреннего сгорания: 1 – камера сгорания; 2 – газораспределительные клапаны; 3 – цилиндр; 4 – поршень; 5 – шатун; 6 – коленчатый вал; 7 – картер

Поршневые ДВС состоят (рис. 4.1) из камеры сгорания 1, газораспределительных клапанов (впускных и выпускных) 2 и кривошипно-шатунного механизма: цилиндра 3, поршня 4, шатуна 5, коленчатого вала 6, картера 7, маховика и т.д. Для обеспечения рабочего цикла ДВС имеют системы питания, зажигания, смазки и охлаждения.

Вторая группа ДВС подразделяется на: а) реактивные двигатели (ракетные и воздушно-реактивные); б) газовые турбины (транспортные и стационарные).

Двигатели с принудительным воспламенением (карбюраторные).

В двигателях этого типа воспламенение смеси топлива и воздуха осуществляется от внешнего источника – электрической искры (свечи), а процесс смесеобразования происходит вне цилиндра в специальном устройстве – карбюраторе (либо во впускном трубопроводе или камере сгорания, куда бензин впрыскивается с помощью форсунки).

Непосредственный впрыск применяется в авиационных поршневых двигателях и в некоторых зарубежных моделях ДВС. Карбюратор служит для дозирования и распыливания, частичного испарения и смешения бензина с воздухом. Полученная в карбюраторе горючая смесь поступает в цилиндр в такте впуска. Далее горючая смесь подвергается сжатию (до $\epsilon=7-9$), при этом топливо полностью испаряется, перемешивается и нагревается. В конце такта сжатия в камеру сгорания подается от свечи электрическая искра, от которой смесь воспламеняется и сгорает. В результате резко повышается температура и давление над поршнем. Под действием давления поршень перемещается в цилиндре (рабочий ход) и совершает полезную работу. Затем поршень выталкивает продукты сгорания в атмосферу (выпуск). Рабочие такты двигателя регулируются с помощью впускных и выпускных клапанов.

В четырехтактном двигателе рабочий такт совершается за счет энергии сгорания топлива. Остальные такты рабочего цикла совершаются за счет энергии маховика, укрепленного на коленчатом валу.

Для обеспечения равномерной работы ДВС в одном блоке располагают несколько цилиндров, поршни которых через шатуны приводят во вращение коленчатый вал. Сгорание и рабочие циклы в цилиндрах происходят поочередно, что обеспечивает стабильную и равномерную работу двигателя.

В последние годы за рубежом и в России начали выпускать новые модели легковых автомобилей, оснащенных с бескарбюраторными двигателями с электронным впуском топлива (16-клапанные). Главное их достоинство – большая по сравнению с карбюраторными двигателями топливная экономичность, обусловленная за счет равномерного распределения впуска топлива в камеры сгорания, и меньшая вероятность детонационного сгорания благодаря меньшему времени контакта топлива с воздухом.

Двигатели с самовоспламенением (дизели). Особенностью рабочего цикла дизельных двигателей является самовоспламенение горючей смеси без какого-либо внешнего источника воспламенения. Процесс образования горючей смеси в дизелях происходит внутри цилиндра (карбюратор и свечи отсутствуют).

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

Двигатели с непрерывным сгоранием топлива. Основной элемент таких двигателей – камера сгорания постоянного объема. В нее непрерывно подаются горючее и окислитель. Газовый поток продуктов сгорания за счет высокой температуры приобретает большую кинетическую энергию, которая преобразуется в так называемую реактивную силу тяги двигателя или энергию вращения ротора газовой турбины. Реактивная сила тяги, возникающая при истечении газов из сопла, не зависит от скорости движения реактивной уста-

новки и от плотности окружающей среды, как у винтовых транспортных средств, и может обеспечивать движение летательных аппаратов в безвоздушном межпланетном пространстве. Эта особенность реактивного движения легла в основу создания ракет. Подавляющее большинство современных самолетов оборудовано воздушно-реактивными двигателями (ВРД). Обычно в ВРД между камерой сгорания и реактивным соплом устанавливают газовую турбину. Часть кинетической энергии газового потока преобразуется во вращательное движение турбины. На одном валу с турбиной обычно устанавливают компрессор, который сжимает воздух и подает его в камеру сгорания, а также генератор, масляный и топливный насосы и т.д. После турбины продукты сгорания поступают в реактивное сопло, где основная часть кинетической энергии газов преобразуется в реактивную силу тяги. Подобные двигатели называют турбо-компрессорными воздушно-реактивными двигателями (ТКВРД). Они получили широкое распространение в современной авиации. ТКВРД относятся к двигателям с непрерывно-протекающим рабочим процессом. Топливо подается в камеру сгорания непрерывно, и процесс горения протекает постоянно. Внешнее зажигание необходимо только в начальный момент пуска двигателя.

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

Газотурбинные двигатели (ГТД) по принципу работы почти аналогичны ТКВРД, в них отсутствует только реактивное сопло. В ГТД вся кинетическая энергия продуктов сгорания топлива преобразуется полностью во вращательное движение вала газовой турбины и соответственно либо в механическую, либо электрическую.

4.3. Химмотологические требования и марки моторных топлив

4.3.1. Автомобильные и авиационные бензины

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

Температурный режим горения топливо-воздушной смеси в рабочем такте ДВС можно вычислить из уравнений:

$$dT/dt = T_{ад}W \quad \text{и} \quad W = \alpha p q,$$

где T и $T_{ад}$ – текущая и адиабатическая температуры процесса горения, К;

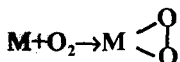
- w – скорость тепловыделения (кДж/с);
 u – скорость сгорания топлива ($\text{м}^3/\text{с}$);
 q – теплота сгорания (кДж/кг);
 ρ – плотность топлива ($\text{кг}/\text{м}^3$)
 τ – время горения (с)

Отсюда можно сформулировать следующий принцип оптимизации конструктивных и эксплуатационных параметров карбюраторного двигателя: наиболее благоприятны для бездетонационного горения такие значения параметров, которые обеспечивают минимальное время сгорания, низкие температуры и наилучшие условия гомогенизации рабочей смеси в камере сгорания. Из этого принципа следует, что при конструировании карбюраторных двигателей следует стремиться к уменьшению диаметра цилиндров, увеличению их числа и числа оборотов коленчатого вала, к обеспечению интенсивного теплообмена в системе охлаждения, использовать для изготовления блока цилиндров металлы с высокой теплопроводностью, например, алюминий; следует отдать предпочтение таким формам камеры сгорания, которые обеспечивают наилучшие условия для перемешивания и одновременно отвода тепла рабочей смеси и т.д. С повышением степени сжатия уменьшается время сгорания рабочей смеси и существенно улучшаются технико-экономические показатели двигателя, однако при этом в результате повышения температуры в камере сгорания возрастает вероятность возникновения детонации, а также неконтролируемого самовоспламенения топлива.

Вероятность возникновения детонации при работе на данном двигателе существенно зависит и от химического состава применяемого автобензина: наиболее стойки к детонации ароматические и изопарафиновые углеводороды и склонны к детонации нормальные парафиновые углеводороды бензина, которые легко окисляются кислородом воздуха.

Причины возникновения и механизм детонационного сгорания углеводородного топлива в бензиновом двигателе до сего времени полностью не выяснены. Из предложенных гипотез, объясняющих сущность детонационного сгорания, наиболее общепризнанной до настоящего времени являлась так называемая перекисная теория академика А.Н. Баха. Согласно этой теории, предложенной в 30-х гг. XX в., т.е. до разработки радикально-цепной теории Н.Н. Семено-

вым, первой стадией процесса горения органических веществ является прямое присоединение молекулы кислорода к молекуле окисляемого вещества с образованием «мольоксида»



с дальнейшей его изомеризацией в гидроперекись ROOH. Перекиси относятся к разряду весьма нестойких соединений, которые при высоких термобарических условиях могут самопроизвольно разлагаться и стать причиной возникновения детонации.

Теоретическим обоснованием гипотезы Баха по радикально-цепной теории Семенова являлся следующий механизм окисления углеводородов:

1. $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO\dot{O}$,
2. $RO\dot{O} + R_1H \rightarrow ROOH + \dot{R}_1$,
3. $ROOH \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H$,

т.е. образование из одного радикала \dot{R} трех – \dot{R}_1 , $R\dot{O}$ и $\dot{O}H$, что и вызывает самоускорение процесса горения.

Однако теория Баха–Семенова не объясняет влияние молекулярного строения углеводородов на их детонационную стойкость (ДС) и не дает ответа на вопрос: почему изоалканы, цикланы, арены, эфиры и спирты более стойки к детонации, чем *n*-алканы.

На основании кинетических исследований Р.З. Магарилом с сотрудниками* установлено, что в высокотемпературных условиях ДВС гидроперекиси практически не могут образоваться. Ими предложена так называемая альдегидная теория детонационного горения по следующему механизму:

1. $\dot{R} + O_2 \rightarrow RO\dot{O}$,
2. $RO\dot{O} \rightarrow R\dot{O} + \overset{\text{O}}{\parallel}{R}C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup H \end{array}$,
3. $RO\dot{O} \rightarrow R_1\dot{O} + R'COR''$.

*Магарил Е.Р., Корзун Н.В., Магарил Р.З., Чупаева Н.В. Химия детонационного горения в бензиновых двигателях внутреннего сгорания // Известия вузов. Нефть и газ. №5. 2001.

Из этой теории следует, что при высоких термобарических условиях бензинового двигателя пероксидные радикалы распадаются с образованием:

- альдегидов, характеризующихся низкой ДС, если это радикалы со вторичным углеродным атомом $R_{\text{вт}}\text{O}\dot{\text{O}}$;
- кетонов с высокой ДС, если это пероксидный радикал с третичным углеродным атомом $R_{\text{трет}}\text{O}\dot{\text{O}}$.

Оценка детонационной стойкости бензинов проводится на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степенью сжатия (УИТ-65). Определение ДС сводится к подбору смеси эталонных углеводородов, которая при данной степени сжатия стандартного двигателя сгорает с такой же интенсивностью детонации, как и испытуемый бензин. В качестве эталонных углеводородов приняты изооктан (2,2,4-триметилпентан) и н-гептан, а за меру ДС принято октановое число (ОЧ). ОЧ изооктана принято равным 100, а гептана – нулю.

Октановое число бензинов – показатель ДС, численно равный процентному содержанию изооктана в эталонной смеси с н-гептаном, которая по детонационной стойкости эквивалентна испытуемому бензину в условиях стандартного одноцилиндрового двигателя. ОЧ бензинов выше 100 единиц определяют сравнением их ДС с изооктаном, в который добавлена антидетонационная присадка – тетраэтилсвинец (ТЭС). Определение ОЧ на установке УИТ-65 ведут при двух режимах: в жестком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 900 об/мин (метод принято называть моторным) и в мягком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 600 об/мин (исследовательский метод). Октановое число бензина, найденное по исследовательскому методу (ОЧИМ), как правило, выше ОЧ, определенного моторным методом (ОЧММ). Разницу между ОЧИМ и ОЧММ называют «чувствительностью». Последняя зависит от химического состава бензина: наибольшая у алкенов, несколько меньше у аренов, затем идут нафтенновые и самая низкая чувствительность у алканов.

В табл. 4.1 приведены антидетонационные свойства индивидуальных углеводородов и компонентов бензинов, полученных различными процессами переработки нефти и нефтяных фракций. Из анализа этой таблицы можно заметить следующие основные закономерности влияния химического строения углеводородов и бензиновых компонентов на их детонационные свойства:

Таблица 4.1

Антидетонационные свойства углеводородов и компонентов бензинов

Углеводороды и компоненты бензинов		ОЧММ	ОЧИМ	Чувствительность
Алканы	этан	104	107,1	3,1
	пропан	100	105,7	5,7
	н-бутан	90,1	93,6	3,5
	изобутан	99	102	3
	н-пентан	61,9	61,9	0
	изопентан	90,3	92,3	2
	н-гексан	23	25	2
	н-октан	-17	-19	-2
	изооктан	100	100	0
Алкены	пропилен	84,9	101,4	16,5
	бутен-2	86,5	99,6	13,1
	пентен-1	77,1	90,9	13,8
	гексен-1	63,4	76,4	13
Цикланы	циклопентан	85	100	15
	циклогексан	78,6	83	4,4
	метилциклогексан	71	74,8	3,8
	этилциклогексан	40,8	46,5	5,7
	4, 2-диметилциклогексан	78,5	80,9	2,4
Арены	бензол	108	113	5
	толуол	102,1	115	12,9
	ксилолы	>100	136+144	36+40
	изопропилбензол	99,3	108	8
Газовый бензин (33-103 °С)		86	89	3
Алкилат		90	92	2
Изомеризат		79+85	81+7	2+4
Бензин термкрекинга мазута		64,2	71,2	7
Бензин замедленного коксования гудрона		62,4	68,2	5,8
Бензин каталитического крекинга		74,9	82,6	7,7
Бензин гидрокрекинга		71	75	4
Бензин платформинга жесткого режима		86	96,6	10,6
Бензин платформинга мягкого режима		77	83,6	6,7

1. Наименьшей детонационной стойкостью обладают алканы нормального строения, наивысшей – ароматические углеводороды. ДС цикланов выше, чем у алканов, но ниже, чем у аренов с тем же числом атомов углерода в молекуле.

2. ДС у алканов нормального строения резко снижается с увеличением их молекулярной массы.

3. ДС изопарафинов значительно выше, чем у алканов нормального строения. Увеличение степени разветвленности молекулы, компактное и симметричное расположение метильных групп и приближение их к центру молекулы способствует повышению ДС изопарафинов.

4. Олефиновые углеводороды обладают более высокой ДС по сравнению с алканами с тем же числом атомов углерода. Влияние строения алкенов на их ДС подчиняется тем же закономерностям, что и у алканов. Повышению ДС алкена способствует расположение двойной связи в его молекуле ближе к центру. Среди диолефинов более высокие ДС имеют углеводороды с сопряженным расположением двойных связей.

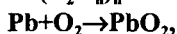
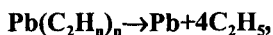
5. Наличие и удлинение боковых цепей нормального строения у цикланов приводит к снижению их ДС. Разветвление боковых цепей и увеличение их числа повышают ДС нафтендов.

6. ДС аренов, в отличие от других классов углеводородов, не понижается, а наоборот, несколько повышается с увеличением числа углеродных атомов. Их ДС улучшается при уменьшении степени разветвленности и симметричности ее расположения, а также наличии двойных связей в алкильных группах.

Лучшими компонентами высокооктановых авиа- и автобензинов являются изопарафины и до определенного предела – ароматические углеводороды (чрезмерно высокое содержание аренов приводит к ухудшению других показателей качества бензинов, таких, как токсичность, нагарообразование и др.).

Оценку ДС авиационных бензинов проводят на бедной и богатой смесях в условиях наддува. Их ДС обозначают дробью: числитель – ОЧИМ на бедной смеси, а знаменатель – сортность на богатой смеси в условиях наддува. Сортностью авиабензина называют возможное увеличение мощности (выраженное в процентах) двигателя при работе на испытуемом топливе за счет увеличения наддува по сравнению с мощностью, получаемой на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100 единиц.

Наиболее эффективным и дешевым, но экологически не выгодным способом повышения ДС товарных бензинов является введение антидетонационных присадок – антидетонаторов. Они обладают способностью при добавлении в бензин в небольшой концентрации резко повышать его ДС. В качестве такой присадки во всех странах мира более полувека применяют алкилсвинцовые антидетонаторы, преимущественно тетраэтилсвинец (ТЭС), а также тетраметилсвинец (ТМС) и некоторые соединения марганца. При 200°С ТЭС разлагается с выделением свинца, который затем окисляется до диоксида свинца, разрушающего пероксиды и тем самым предотвращающего детонацию:



В чистом виде ТЭС (и ТМС) применять нельзя, так как оксид свинца отлагается на холодных деталях двигателя (клапанах, свечах и стенках цилиндра) в виде твердого нагара. Для их удаления к ТЭС добавляют так называемые выносители свинца – различные галогеналкилы. В присутствии выносителя образуются более летучие соединения свинца с низкой температурой плавления.

Смесь свинцового антидетонатора, выносителя и красящего вещества называют этиловой жидкостью. Этиловая жидкость и этилированные бензины сильно ядовиты. При обращении с ними необходимо соблюдать специальные меры предосторожности.

Бензины различного химического состава по-разному относятся к добавке ТЭС, т.е. обладают различной приемистостью к ТЭС. Наибольшая приемистость к ТЭС у алканов нормального строения, наименьшая – у алкенов и аренов (т.е. приемистость к ТЭС обратно пропорциональна ДС бензина). Эффективность действия ТЭС снижается с повышением их концентрации, поскольку первые порции вызывают большее повышение ДС, чем последующие. Содержание алкилсвинцовых антидетонаторов в автобензинах допускалось до 0,5 г/кг, а в авиабензинах – до 3,1 г/кг.

В последние годы в целях охраны чистоты окружающей среды в большинстве стран мира наметилась тенденция либо к полному запрещению применения ТЭС, особенно в крупных и курортных городах, либо к ограничению его содержания в автобензинах.

Распределение ДС по фракциям. В последние годы появилось новое требование к ДС бензинов – равномерное распределение октановых чисел по фракциям. Обычно ОЧ низкокипящей фракции ниже, чем ОЧ бензина в целом (например, у бензина каталитического риформинга). При резком разгоне двигателя (резкое открытие дроссельной заслонки карбюратора) рабочая смесь обогащается легкоиспаряющимися низкооктановыми фракциями, и появляется большая вероятность детонации.

За рубежом широко распространена методика, заключающаяся в отгоне фракции бензина, выкипающей до 100°C (головная фракция), и определение ее ОЧ.

В нашей стране в качестве межведомственного испытания принят следующий метод оценки распределения ДС бензина по фракциям: в лабораторных условиях бензин разгоняют (в колбе емкостью 1 л без дефлегматора) на две фракции: низкокипящую до 100°C и высококипящую выше 100°C. Для этих фракций определяют ОЧИМ (ОЧ_{нк} и ОЧ_{вк}). Затем вычисляют коэффициент распределения ДС по фракциям:

$$K_{рдс} = \text{ОЧ}_{нк} / \text{ОЧ}_{вк}$$

Чем ближе $K_{рдс}$ к 1, тем равномернее распределение ДС по фракциям бензинов. При $K_{рдс} < 1$ фактическое дорожное ОЧ (ДОЧ) ниже ОЧИМ. Определение величины $K_{рдс}$ в первую очередь необходимо для высокооктанового бензина (типа АИ–93), получаемого, как правило, на базе компонента каталитического риформинга и отличающегося высоким содержанием высокооктановых ароматических углеводородов, выкипающих при температурах выше 100°C.

Ниже приведены оценки $K_{рдс}$ некоторых компонентов и товарных отечественных автобензинов различных НПЗ:

<i>Бензин "Экстра"</i>	<i>0,96</i>	<i>Бензин прямой гонки</i>	<i>1,36</i>
<i>Бензин АИ-93</i>		<i>Бензин термического крекинга</i>	<i>1,11</i>
<i>неэтилированный</i>	<i>0,88</i>		
<i>этилированный</i>	<i>0,79</i>		
<i>Бензин А-76</i>		<i>Бензин каталитического</i>	<i>0,78</i>
		<i>крекинга</i>	
<i>неэтилированный</i>	<i>1,04</i>	<i>Бензин каталитического рифор-</i>	<i>0,60</i>
<i>этилированный</i>	<i>0,86</i>	<i>минга жесткого режима</i>	

Октановое число смешения. Современные товарные автобензины готовят, как правило, смешением (компаундированием) компонентов, получаемых в различных процессах нефтепереработки, различающихся физическим и химическим составом. Установлено, что ДС смеси компонентов не является аддитивным свойством. Октановое число компонента в смеси может отличаться от этого показателя в чистом виде. Каждый компонент имеет свою смесительную характеристику или, как принято называть, октановое число смешения (ОЧС). ОЧС парафиновых углеводородов как нормального, так и изостроения близки к их ОЧ в чистом виде. ОЧС ароматических углеводородов, как правило, ниже, чем ОЧ их в чистом виде: эта разница достигает до 30 и более. Например, бензол, имеющий в чистом виде ОЧ 113 единиц, при его содержании 10% в смеси бензина обладает ОЧС всего 86 пунктов. Бензиновые фракции каталитических процессов алкилирования, изомеризации и полимеризации имеют, наоборот, ОЧС несколько выше, чем ОЧ их в чистом виде.

Склонность бензинов к калильному зажиганию. При полной оценке качества автобензинов определяют также их способность к калильному зажиганию – косвенный показатель склонности к нагарообразованию. Калильное число (КЧ) – показатель, характеризующий вероятность возникновения неуправляемого воспламенения горючей смеси в цилиндрах двигателя вне зависимости от момента подачи искры свечей зажигания. Оно связано с появлением «горячих» точек в камере сгорания (от металлической поверхности и нагаров). Калильное зажигание делает процесс сгорания неуправляемым. Оно сопровождается снижением мощности и топливной экономичности двигателя и т.д. Калильное зажигание принципиально отличается от детонационного сгорания. Сгорание рабочей смеси после калильного зажигания может протекать с нормальными скоростями без детонации. КЧ выше у ароматических углеводородов (у бензола – 100) и низкое у изопарафинов. ТЭС и сернистые соединения повышают склонность бензина к отложениям нагара. Основные направления борьбы с калильным зажиганием – это снижение содержания ароматических углеводородов в бензине, улучшение полноты сгорания путем совершенствования конструкций ДВС и применение присадок (например, трикрезолфосфата).

Испаряемость автобензинов. Она обуславливает многие важнейшие их эксплуатационные свойства при применении в ДВС с принудительным воспламенением. В наибольшей степени испаряемость

зависит от фракционного состава и давления насыщенных паров бензинов.

С фракционным составом и давлением насыщенных паров бензинов связаны такие эксплуатационные характеристики двигателя, как возможность его пуска при низких температурах и склонность к образованию паровых пробок в системе питания, приемистость автомобиля, скорость прогрева двигателя, расход горючего и другие показатели. Пусковые свойства бензинов улучшаются по мере облегчения их фракционного состава. Установлена следующая эмпирическая зависимость минимальной температуры воздуха $t_{в}$, при которой возможен запуск двигателя, от температуры 10%-ной перегонки бензина и температуры начала его кипения $t_{н.к.}$:

$$t_{в} = 0,5 t_{10\%} - 50,5 + (t_{н.к.} - 50) / 3.$$

Применение очень легких бензинов вызывает другие эксплуатационные затруднения, как, например, образование паровых пробок в системе питания. Применение бензинов с высоким содержанием низкокипящих фракций, кроме образования паровых пробок, может сопровождаться обледенением карбюратора, а также увеличением потерь бензина при хранении и транспортировании. Таким образом, требования к содержанию низкокипящих фракций в бензине противоречивы. С позиции пусковых свойств бензинов желательно иметь большее содержание, а с точки зрения образования паровых пробок – предпочтительно меньшее содержание легкокипящих фракций. Оптимальное содержание их зависит от климатических условий эксплуатации автомобиля. Для территории бывшего СССР стандартом предусмотрена выработка автобензинов зимнего и летнего сортов ($t_{н.к.}$ для летнего вида составляет 35°C , а $t_{10\%}$ для летнего – 70°C и для зимнего бензина – 55°C). Температуру перегонки 50% бензина лимитируют, исходя из требований к приемистости двигателя (т.е. способности обеспечить быстрый разгон до требуемой скорости автомобиля) и времени его прогрева. Оптимальной температурой перегонки 50 % считается для летнего вида бензина 115°C , а для зимнего – 100°C .

Экономичность работы двигателя и износ его деталей связывают с температурой перегонки 90% бензина и температурой конца его кипения. При высоких значениях этих показателей тяжелые фракции бензина не испаряются и поступают в картер двигателя и разжижают смазку. Снижение температуры 90% отгона и конца ки-

пения улучшает эксплуатационные свойства бензинов, но при этом сокращаются их ресурсы. Нормируется для летнего и зимнего видов автобензинов $t_{90\%}$, равной 180 и 160°C, а $t_{к.к.}$ – 195 и 185 °C соответственно.

Химическая стабильность бензинов определяет способность противостоять химическим изменениям в процессах хранения, транспортирования и длительной их эксплуатации. Для оценки химической стабильности нормируют следующие показатели: содержание фактических смол и индукционный период. О химической стабильности бензинов можно судить по содержанию в них реакционноспособных непредельных углеводородов или по йодному и бромному числам. Непредельные углеводороды, особенно диолефиновые, при хранении в присутствии воздуха окисляются с образованием высокомолекулярных смолоподобных веществ. Наихудшей химической стабильностью обладают бензины термодеструктивных процессов – термокрекинга, висбрекинга, коксования и пиролиза, а наилучшей – бензины каталитического риформинга, алкилирования, изомеризации, гидрокрекинга и прямой гонки. Повышение химической стабильности бензиновых фракций достигается следующими способами:

- облагораживанием бензинов;
- введением специальных антиокислительных присадок.

Облагораживание бензинов термодеструктивных процессов возможно осуществить следующими способами:

– олигомеризационной очисткой (термической, каталитической или акустической) с последующей гидроочисткой и каталитическим риформированием;

– каталитическим крекингом нестабильных бензинов в смеси с вакуумными газойлями;

– непосредственной специальной гидроочисткой (в смеси с прямогонными фракциями или с подачей ингибиторов окисления) с последующим каталитическим риформированием или изомеризацией; и т.д.

Достаточно эффективным и экономичным способом повышения химической стабильности бензинов является введение специальных антиокислительных присадок (ФЧ-16, ионол и др.). Антиокислительные присадки, кроме предотвращения окисления алкенов, весьма эффективны и в стабилизации свинцовых антидетонаторов.

Коррозионная активность бензинов обуславливается наличием в них неуглеводородных примесей, в первую очередь, сернистых и

кислородных соединений и водорастворимых кислот и щелочей. При квалификационных испытаниях она оценивается кислотностью, общим содержанием серы, содержанием меркаптановой серы, испытанием на медной пластинке и содержанием водорастворимых кислот и щелочей. Из них более чувствительным и характеризующим действительную коррозионную активность бензинов является проба на медную пластинку. Содержание так называемой «меркаптановой» серы в товарных бензинах не должно превышать 0,01%. При ее большем содержании бензины следует подвергать демеркаптанизации (щелочная экстракция и каталитическая регенерация раствора меркаптида натрия кислородом воздуха).

В технических условиях на автомобильные бензины регламентируется только общее содержание серы.

В настоящее время в России производится 5 марок автобензина по ГОСТ 2084-77: А-72, А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95 (табл. 4.2). По техническим условиям выпускаются:

- бензины для экспорта А-80, А-92, АИ-96, АИ-98;
- бензины с марганцевыми антидетонаторами Нормаль-80 и Регуляр-91;
- бензины для зарубежных автомобилей Премиум-95 и Супер-98;
- неэтилированные бензины с улучшенными экологическими показателями (с содержанием бензола не более 3%) АИ-80 эк, АИ-93 эк, АИ-98 и др.

В порядке испытаний в некоторых регионах выпускаются бензины с ферроценовым антидетонатором. В большинстве стран мира, как правило, выпускается два сорта автобензина: регулярный с ОЧИМ 85 – 86 и премиальный с ОЧИМ не ниже 97, а также в небольшом объеме наиболее высокооктановый SUPER с ОЧИМ >100.

В последние годы в США и западно-европейских странах начали выпускать более экологичные неэтилированные автобензины с ограниченным содержанием суммарной ароматики (менее 25%), бензола (менее 1%), олефинов (менее 6,5%) и серы (менее 0,01%), так называемые реформулированные бензины.

Авиационные бензины выпускаются трех марок: Б-91/115, Б-95/130 и Б-92 (табл. 4.3). Они отличаются от автобензинов главным образом по содержанию ТЭС, давлению насыщенных паров и дополнительными требованиями на некоторые другие показатели их качества.

Таблица 4.2

Характеристика автомобильных бензинов

Показатели	A-72	A-76		AI-91	AI-93	AI-95
	неэтили- рован- ный	неэтили- рован- ный	этилиро- ванный	неэтили- рован- ный	неэтили- рован- ный	неэтили- рован- ный
1	2	3	4	5	6	7
Детонационная стойкость: октановое число, не менее:						
моторный метод	72	76	76	82,5	85	85
исследовательский метод	не нормируется			91	93	95
Массовое содержание свинца, г/дм ³ , не более	0,013	0,013	0,17	0,013	0,013	0,013
Фракционный состав:						
температура начала перегонки бензина, °С, не ниже:						
летнего	35	35	35	35	35	30
зимнего	не нормируется					
10% бензина пере- гоняется при температуре °С, не выше;						
летнего	70	70	70	70	70	75
зимнего	55	55	55	55	55	55
50 % бензина перегоняется при температуре, °С, не выше:						
летнего	115	115	115	115	115	120
зимнего	100	100	100	100	100	105
90 % бензина перегоняется при температуре, °C, не выше:						
летнего	180	180	180	180	180	180
зимнего	160	160	160	160	160	160

Окончание табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7
конец кипения бензина, °С, не выше:		•				
летнего	195	195	195	205	205	205
зимнего	185	185	185	195	195	195
Остаток в колбе, %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Осаток и потери, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Давление насыщенных паров бензина, КПа						
летнего, не более	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
зимнего	66,7-93,3	66,7-93,3	66,7-93,3	66,7-93,3	66,7-93,3	66,7-93,3
Кислотность, мг КОН/100см ³ , не более	3,0	1,0	3,0	3,0	0,8	2,0
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ , не более:						
на месте производства	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
на месте потребления	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Индукционный период на месте производства бензина, мин, не менее	600	1200	900	900	1200	900
Массовая доля серы, % не более	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Цвет				Желтый		

4.3.2. Дизельные топлива

По частоте вращения коленчатого вала различают быстроходные (с числом оборотов коленчатого вала более 1000 мин⁻¹) и тихоходные дизели. Степень быстроходности в значительной мере определяет требования к качеству топлива. Значительная часть грузовых автомобилей и сельскохозяйственной техники в настоящее время оснащены быстроходными дизелями, а суда речного и морского флота, а также стационарные силовые установки – преимущественно тихоходными.

Таблица 4.3

Требования к качеству авиационных бензинов

Показатель	Б-100/130	Б-95/130	Б-92
Детонационная стойкость, ОЧММ, не менее	99	95	91
Сортность, не менее	130	130	115
Содержание ТЭС, г/кг, не более	2,7	3,1	2,5
Удельная низшая теплота сгорания, КДж/кг, не менее		42947	
Ккал/кг, не менее		10250	
Фракционный состав, температура, °С			
начало кипения, не ниже	40	40	40
10 %, не выше	75	82	82
50 %, не выше	105	105	105
90 %, не выше	145	145	145
97.5 %, не выше	180	180	180
остаток, %, не более	1,5	1,5	1,5
Давление насыщенных паров, КПа (мм рт.ст.)			
не менее	32 (240)	29,3 (220)	29,3 (220)
не более	48 (360)	48 (360)	48 (360)
Кислотность, мг КОН/ 100 мл, не более	0,3	0,3	0,3
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-60	-60
Иодное число г J/100 г, не более	5	6	2
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	3	4	3
Содержание, %, не более			
серы	0,03	0,03	0,03
аренов	35	35	35
Период стабильности, ч, не менее	12	12	12
Цвет	оранжево - красный	желтый	зеленый

По сравнению с карбюраторными дизельные двигатели имеют следующие преимущества:

- на 30 – 35% меньше расходуют более дешевое топливо;
- средняя температура рабочего цикла в дизеле ниже, что облегчает его охлаждение;
- применение в дизелях более тяжелого по сравнению с бензином топлива обеспечивает пожарную безопасность, облегчает транспортирование и хранение его;
- допускают большие перегрузки и отличаются большей устойчивостью в работе;
- выхлопные газы менее токсичны;
- за счет значительно меньшего времени контакта топлива с воздухом (топливо в дизеле впрыскивается только к концу такта сжатия) полностью устраняется опасность возникновения детонационного сгорания;
- практически неограниченная возможность обеднения горючей смеси, что позволяет изменять мощность дизеля только путем регулирования подачи топлива при постоянном расходе воздуха;
- возможность использования топлив с различной испаряемостью: среднестиллятных, утяжеленных, а при определенных условиях и легких типа бензина и керосина.

К недостаткам дизелей следует отнести их большую удельную массу, меньшую их быстроходность и большую затрудненность в зимних условиях запуска.

К наиболее важным показателям качества топлив для быстроходных дизелей относятся: воспламеняемость, испаряемость, вязкость, коррозионная активность, низкотемпературные и экологические свойства.

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

Было установлено, что конструктивные и эксплуатационные факторы, которые способствуют повышению температуры и давления воздуха, быстрому и интенсивному перемешиванию его с топливом в цилиндре двигателя, улучшают воспламеняемость, тем самым процесс сгорания топлива и делают работу дизеля мягкой и экономичной. Положительное влияние на работу дизеля оказывают:

- повышение степени сжатия;
- увеличение числа оборотов коленчатого вала;
- применение для изготовления блока цилиндров материала с низкой теплопроводностью, например, чугуна;
- применение топлив с оптимальной воспламеняемостью.

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

Определение воспламеняемости дизельных топлив производится на специальной установке со стандартным одноцилиндровым двигателем ИТ9-3 и заключается в сравнении испытуемого топлива с эталонными топливами. Мерой воспламеняемости дизельных топлив принято считать цетановое число (ЦЧ). В качестве эталонных топлив применяют: цетан (н-гексадекан $C_{16}H_{34}$), имеющий малый период задержки самовоспламенения (ПЗВ), и его воспламеняемость принята за 100 единиц ЦЧ, и α -метилнафталин, имеющий большой ПЗВ, и его воспламеняемость принята за 0.

Цетановое число – показатель воспламеняемости дизельного топлива, численно равный процентному содержанию цетана в смеси с α -метилнафталином, которая по самовоспламеняемости в стандартном двигателе эквивалентна испытуемому топливу.

По сравнению с карбюраторными двигателями дизели не предъявляют столь высоких требований к воспламеняемости топлива, какие предъявляются, например, к детонационной стойкости автобензинов. Товарные дизельные топлива должны иметь ЦЧ в определенных оптимальных пределах. Применение топлив с ЦЧ менее 40 приводит к жесткой работе дизеля и ухудшению пусковых свойств топлива. Повышение ЦЧ выше 50 также нецелесообразно, так как возрастает удельный расход топлива в результате уменьшения полноты сгорания. Цетановое число дизельного топлива существенно зависит от его фракционного и химического состава. Алканы нормального строения и олефины имеют самые высокие ЦЧ, а ароматические углеводороды – наоборот, самые низкие ЦЧ. Цетановые числа высококипящих фракций нефти, как правило, выше ЦЧ низкокипящих.

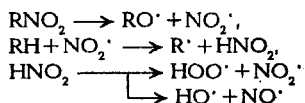
Как видно из рассмотрения влияния конструктивных и эксплуатационных факторов и фракционного и химического составов топлив, требования дизелей и карбюраторных двигателей в большинстве случаев противоположны. Противоположны и причины, обуславливающие ненормальную работу этих типов ДВС: топлива с

высокой детонационной стойкостью обладают худшей воспламеняемостью. Используя эту закономерность, была выведена следующая эмпирическая зависимость между ЦЧ и ОЧ топлива:

$$\text{ЦЧ} = 60 - 0,5\text{ОЧ}.$$

В ГОСТах многих стран мира, в т.ч. в бывшем СССР, цетановые числа дизельных топлив нормируются в пределах 40 – 50. При необходимости повышения ЦЧ товарных дизельных топлив, на практике применяют специальные присадки, улучшающие воспламеняемость топлив, такие, как алкилнитраты (изопропил-, амил- или циклогексилнитраты и их смеси). Их добавляют к топливу не более 1 % масс., преимущественно к зимним и арктическим сортам, а также топливам низкоцетановым, получаемым, например, на базе газойлей каталитического крекинга. Кроме повышения ЦЧ (на 10 – 12 единиц), присадка позволяет улучшить пусковые характеристики при низкой температуре и уменьшить нагарообразование. Добавление 1,5 – 2% масс. циклогексилнитрата, например, к этилированному автобензину, позволяет использовать его как топливо для быстроходных дизелей.

Механизм действия цетаноповышающих присадок заключается не в подавлении предпламенных реакций, как в случае антидетонаторов, а наоборот, в их ускорении и способствовании разветвлению окислительных цепей и образованию новых реакционных центров вследствие замены первичной реакции разложения углеводорода топлива более выгодной в энергетическом отношении реакцией разложения присадки:



Радикалы HOO содействуют накоплению пероксидов, HO способствуют развитию цепей окисления, а NO₂ и NO принимают участие в возникновении дополнительных центров высокотемпературного воспламенения.

Испаряемость дизельных топлив. Характер процесса сгорания дизельных топлив определяется, кроме их воспламеняемости, и полнотой испарения. Она зависит от температуры и турбулентности движения воздуха в цилиндре, качества распыливания и испаряемости топлива.

С улучшением качества распыливания и повышением температуры нагрева воздуха скорость испарения впрыскиваемого топлива возрастает (однако степень распыливания не должна быть чрезмерно высокой, чтобы обеспечить необходимую дальность струи). Время, которое отводится на испарение, в дизелях примерно в 10–15 раз меньше, чем в карбюраторных двигателях, и составляет 0,6 – 2,0 мс. Тем не менее в дизелях используют более тяжелые топлива с худшей испаряемостью, поскольку испарение осуществляется при высокой температуре в конце такта сжатия воздуха.

Испаряемость дизельных топлив оценивается их фракционным составом. Если пусковые свойства автобензинов определялись $t_{н.к.}$ и $t_{10\%}$, то для дизельных топлив они оцениваются $t_{50\%}$. Чем ниже эта температура, тем легче запуск дизеля. Этот показатель нормируется 280°C для летнего и зимнего сортов и 255°C для арктических дизельных топлив. Считается, что $t_{н.к.}$ дизельных топлив должна составить 180 – 200°C, поскольку наличие бензиновых фракций ухудшает их воспламеняемость и тем самым пусковые свойства, а также повышает пожароопасность. Нормируемая температура $t_{96\%}$ в пределах 330 – 360°C свидетельствует о присутствии в топливе высококипящих фракций, которые могут ухудшить смесеобразование и увеличить дымность отработавших газов.

Вязкость дизельных топлив. Топливо в системе питания дизельного двигателя выполняет одновременно и роль смазочного материала. При недостаточной вязкости топлива повышается износ плунжерных пар насоса высокого давления и игл форсунок, а также растет утечка топлива между плунжером и гильзой насоса. Топливо слишком вязкое будет плохо прокачиваться по системе питания, недостаточно тонко распыливаться и неполностью сгорать. Поэтому ограничивают как нижний, так и верхний допустимые пределы кинематической вязкости при 20°C (в пределах от 1,5 до 6,0 сСт.).

Низкотемпературные свойства. В отличие от бензинов в состав дизельных топлив входят высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения, имеющие довольно высокие температуры плавления. При понижении температуры эти углеводороды выпадают из топлива в виде кристаллов различной формы, и топливо мутнеет. Возникает опасность забивки топливных фильтров кристаллами парафинов. Принято считать, что температура помутнения характеризует нижний температурный предел возможного применения дизельных топлив. При дальнейшем охлаждении помут-

невшего топлива кристаллы парафинов срашиваются между собой, образуют пространственную решетку, и топливо теряет текучесть. Температура застывания — величина условная и используется для ориентировочного определения возможных условий применения топлива. Этот показатель принят для маркировки дизельных топлив на следующие 3 марки: летнее ($t_{\text{заст.}} \text{ менее } -10^{\circ}\text{C}$), зимнее ($t_{\text{заст.}} \text{ менее } -35\text{--}45^{\circ}\text{C}$) и арктическое ($t_{\text{заст.}} \text{ менее } -55^{\circ}\text{C}$). Применимы для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив следующие 3 способа:

- 1) адсорбционная (цеолитная) или карбамидная депарафинизация;
- 2) облегчение фракционного состава путем снижения температуры конца кипения топлива;

- 3) добавление к топливам депрессорных присадок, которые эффективно снижают их температуры застывания. В качестве депрессоров промышленное применение получили сополимеры этилена с винилацетатом. Поскольку они практически не влияют на температуру помутнения топлив, большинство исследователей считает, что депрессор, адсорбируясь на поверхности образующихся кристаллов парафинов, препятствует их агрегации с формированием объемного каркаса.

Коррозионная активность характеризует способность топлива вызывать коррозию деталей двигателя, топливной аппаратуры, топливопроводов, резервуаров и т.д. Она зависит, как и у бензинов, от содержания в топливе коррозионно-агрессивных кислородных и сероорганических соединений: нафтеновых кислот, серы, сероводорода и меркаптанов. Коррозионная активность дизельных топлив оценивается содержанием: общей серы (менее 0,2 и 0,4 – 0,5% масс. для I и II вида соответственно), меркаптановой серы (менее 0,01% масс.), сероводорода (отсутствие), водорастворимых кислот и щелочей (отсутствие), а также кислотностью (менее 5 мг/КОН/460 мл) и испытанием на медной пластинке (выдерживает). Для борьбы с коррозионными износами деталей дизеля выпускают малосернистые топлива и добавляют к ним различные присадки (антикоррозионные, защитные, противоизносные и др.).

Экологические свойства. По сравнению с автобензинами, дизельные топлива характеризуются значительно меньшей пожароопасностью. Это достоинство является решающим при выборе типа двигателя для установки на том или ином виде техники. Например, из-за меньшей пожароопасности топлива дизели используют на судах речного и морского флота, комбайнах, подводных лодках, на танках, бронетранспортерах и т.д.

Пожароопасность дизельных топлив оценивают по температуре вспышки в закрытом тигле. Для всех марок быстроходных дизельных топлив она нормируется не ниже 30 – 35°С. Для топлив, предназначенных к применению на кораблях, температура вспышки должна быть не ниже 61 °С, а в особо опасных условиях, например, в подводных лодках, – не ниже 90°С.

В зависимости от условий применения установлены в соответствии с ГОСТ 305-82 следующие марки топлив для быстроходных дизелей: Л (летнее), З (зимнее) и А (арктическое) (табл. 4.4). В стандарт введена следующая форма условного обозначения топлив: к марке Л добавляются цифры, соответствующие содержанию серы и температуре вспышки, например, Л-0,2-40; к марке З – содержание серы и температуры застывания, например, З-0,2 минус 35. В условное обозначение марки топлива А входит только содержание серы, например, А-0,4.

По техническим условиям выпускаются дизельные топлива:

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

В западно-европейских странах и США начато производство экологичных дизельных топлив со сверхнизким содержанием серы (менее 0,05%).

Топлива для тихоходных дизелей. Дизели с небольшой частотой вращения коленчатого вала (менее 1000 об/мин) наиболее широко используют в стационарных установках, что позволяет предварительно провести подогрев, отстой и фильтрацию топлива, тем самым снижает требования к его эксплуатационным свойствам. Вязкость топлива для тихоходных дизелей значительно выше, чем для быстроходных, поэтому ее нормируют при 50°С. Тихоходные дизели обычно работают в закрытых помещениях, поэтому топливо должно иметь более высокую температуру вспышки. Для тихоходных дизелей выпускается 2 марки топлива: ДТ и ДМ (табл. 4.5). Марка ДТ представляет собой смесь дистиллятных и остаточных продуктов. Его используют в среднеоборотных и малооборотных дизелях, не оборудованных средствами предварительной подготовки топлива. Марка ДМ (мазут) рекомендуется для тихоходных судовых дизелей, установленных в помещениях, оборудованных системой подготовки топлива.

Таблица 4.4

Требования к качеству топлив для быстроходных дизелей

Показатель	Л	З	А
Цетановое число	45	45	45
Фракционный состав, температура, °С			
50%, не выше	280	280	255
96 %, не выше	360	340	330
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	3,0+6,0	1,8+5,0	1,5+4,0
Температура застывания, °С, не выше			
для умеренной климатической зоны	-10	-35	-
для холодной климатической зоны	-	-45	-50
Температура помутнения, °С, не выше			
для умеренной климатической зоны	-5	-25	-
для холодной климатической зоны	-	-35	-
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже			
для дизелей общего пользования	40	35	30
для тепловозных, судовых дизелей и газовых турбин	61	40	35
Содержание, % масс., не более			
серы в топливе вида I	0,2	0,2	0,2
серы в топливе вида II	0,5	0,5	0,4
меркаптановой серы	0,01	0,01	0,01
сероводорода		отсутствие	
Испытание на медной пластинке		выдерживает	
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	40	30	30
Содержание водорастворимых кислот, щелочей, мех. примесей и воды		отсутствие	
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	5	5	5
Иодное число, г. J/100 г., не более	6	6	6
Зольность, % не более	0,01	0,01	0,01
Коксуемость 10% остатка, % не более	0,3	0,3	0,3
Коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не более	860	840	830

Требования к качеству топлив для средне- и малооборотных двигателей

Показатель	ДТ	ДМ
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не более	930	970
Фракционный состав, до 250°C перегоняется, % об., не более	15	10
Вязкость при 50°C, не более		
кинематическая, мм ² /с	36	150
условная, °ВУ	5	20
Коксуемость, %, не более	3	9
Зольность, %, не более	0,04	0,06
Содержание, %, не более		
серы	1,5	2,9
мех. примесей	0,05	0,1
воды	0,5	0,5
ванадия	0,5	0,5
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	65	85
Температура застывания, °С, не выше	- 5	10

4.3.3. Реактивные топлива

В современной гражданской и военной авиации широкое применение получили воздушно-реактивные двигатели (ВРД), работающие на жидком углеводородном топливе. Это обусловлено достаточно широкими ресурсами нефтяных углеводородных топлив, их сравнительно невысокой стоимостью, высокими энергетическими показателями и рядом других достоинств.

Применение ВРД, являющегося одновременно движителем самолета без сложных механических передаточных и ходовых устройств, позволяет при относительно небольшой массе создать большую тягу, причем в отличие от поршневых двигателей с пропеллером сила тяги ВРД не только не снижается с увеличением высоты и скорости полета, наоборот, даже возрастает.

Совершенствование ВРД и реактивных самолетов всегда было направлено на дальнейшее увеличение высоты и скоростей полета, повышение моторесурса, надежности и экономичности двигателей,

обеспечение безопасности полетов. В зависимости от развиваемых скорости и высоты полета принято классифицировать ВРД и соответственно топлива на два типа: для дозвуковых и сверхзвуковых реактивных самолетов.

Среди моторных топлив к реактивным топливам предъявляются более повышенные требования к качеству – подвергают более тщательному контролю технологию как при производстве, так и транспортировке, хранении и применении.

К топливу для ВРД предъявляются следующие основные требования:

- оно должно полностью испаряться, легко воспламеняться и быстро сгорать в двигателе без срыва и проскока пламени, не образуя паровых пробок в системе питания, нагара и других отложений в двигателе;

- объемная теплота сгорания его должна быть возможно высокой;

- оно должно легко прокачиваться по системе питания при любой и экстремальной температуре его эксплуатации;

- топливо и продукты его сгорания не должны вызывать коррозии деталей двигателя;

- оно должно быть стабильным и менее пожароопасным при хранении и применении.

Испаряемость – одно из важнейших эксплуатационных свойств реактивных топлив. Она характеризует скорость образования горючей смеси топлива и воздуха и тем самым влияет на полноту и стабильность сгорания и связанные с этим особенности работы ВРД: легкость запуска, нагарообразование, дымление, теплонапряженность камеры сгорания, а также надежность работы топливной системы.

Испаряемость реактивных топлив оценивают, как и автобензинов, фракционным составом и давлением насыщенных паров. Для реактивных топлив нормируются температура начала кипения, 10, 50, 90 и 98-процентного выкипания фракции. Температура конца кипения (точнее, 98% перегонки) регламентируется требованиями прежде всего к низкотемпературным свойствам, а начала кипения – пожарной опасностью и требованием к упругости паров. Естественно, у реактивных топлив для сверхзвуковых самолетов температура начала кипения существенно выше, чем для дозвуковых. В ВРД нашли применение 3 типа различающихся по фракционному составу топлив. Первый тип реактивных топлив, который наиболее распрост-

ранен, – это керосины с пределами выкипания 135 – 150 и 250–280°С (отечественные топлива Т-1, ТС-1 и РТ, зарубежное – JR-5). Второй тип — топливо широкого фракционного состава (60 – 280°С), являющееся смесью бензиновой и керосиновой фракций (отечественное топливо Т-2, зарубежное – JR-4). Третий тип – реактивное топливо для сверхзвуковых самолетов: утяжеленная керосино-газойлевая фракция с пределами выкипания 195–315°С (отечественное топливо Т-6, зарубежное JR-6).

Давление насыщенных паров реактивного топлива обуславливает потери топлива и избыточное давление в баках, необходимое для обеспечения бескавитационной работы топливных насосов. Оно определяется в приборе типа бомбы Рейда при температуре 38°С для топлива Т-2 и при 150°С для топлив, не содержащих бензиновой фракции.

Горючесть является весьма важным эксплуатационным свойством реактивных топлив. Она оценивается следующими показателями: удельной теплотой сгорания, плотностью, высотой некоптящего пламени, люминометрическим числом и содержанием ароматических углеводородов (общим и отдельно бициклическим).

Удельная массовая теплота сгорания реактивного топлива колеблется в небольших пределах (10250 – 10300 ккал/кг), а удельная объемная – более существенно в зависимости от плотности топлива (которая изменяется в пределах от 755 для Т-2 до 840 кг/м³ для Т-6). Плотность топлива – весьма важный показатель, определяющий дальность полета, поэтому предпринимаются попытки получения топлив с максимально высокой плотностью.

Высота некоптящего пламени – косвенный показатель склонности топлива к нагарообразованию. Она зависит от содержания ароматических углеводородов и фракционного состава (должна быть не менее 16 мм для Т-1; 25 мм для ТС-1, Т-2 и РТ и 20 мм для Т-6).

Люминометрическое число характеризует интенсивность теплового излучения пламени при сгорании топлива, т.е. радиацию пламени, является также косвенным показателем склонности топлива к нагарообразованию. Оно определяется путем сравнения с яркостью пламени эталонных топлив – тетралина и изооктана (ЛЧ для Т-6≥45, Т-1≥50, ТС-1, Т-2 и РТ≥55).

Склонность топлива к нагарообразованию в сильной степени зависит от содержания ароматических углеводородов. Нормируется

для реактивных топлив следующее содержание ароматических углеводородов: $T-6 \leq 10$, $T-1 \leq 20$, $TC-1$, $T-2 \leq 22$ и $PT \leq 18,5\%$ масс.

Воспламеняемость реактивных топлив обычно характеризуется концентрационными и температурными пределами воспламенения, самовоспламенения и температурой вспышки в закрытом тигле и др. По ГОСТу нормируется только температура вспышки (для $TC-1$ и $PT \geq 28$, для $T-1 \geq 30$ и $T-6 \geq 60$ °С), а определение остальных перечисленных выше показателей предусматривается в комплексе квалификационных методов испытаний реактивных топлив.

Прокачиваемость реактивных топлив оценивают следующими показателями: кинематической вязкостью, температурой начала кристаллизации, содержанием мыл нафтеновых кислот и содержанием воды и механических примесей.

Кинематическая вязкость топлив нормируется при двух температурах: при 20°С ($T-2 \geq 1,05$; $TC-1$ и $PT \geq 1,25$; $T-1 \geq 1,5$ и $T-6 \leq 4,5$ сСт) и при 40 °С ($T-2 \leq 6$; $TC-1 \leq 8$; $T-1$ и $PT \leq 16$ и $T-6 \leq 60$ сСт).

Температура начала кристаллизации для всех отечественных реактивных топлив до недавнего времени нормировалась не выше минус 60°С. В настоящее время на наиболее широко используемый сорт $T-2$ допускается этот показатель не выше минус 55 °С.

Химическая стабильность реактивных топлив. Поскольку топлива для ВРД готовят преимущественно из дистиллятных прямогонных фракций, они практически не содержат алкенов, имеют низкие иодные числа (не выше 3,5 г $I_2/100$ мл) и характеризуются достаточно высокой химической стабильностью. В условиях хранения окислительные процессы в таких топливах идут очень медленно. Гидроочищенные реактивные топлива, хотя в них удалены гетеросоединения, тем не менее легче окисляются кислородом воздуха ввиду удаления природных антиокислителей и образуют смолоподобные продукты нейтрального и кислотного характера. Для повышения химической стабильности гидроочищенных топлив добавляют антиокислительные присадки (типа ионола). Химическая стабильность реактивных топлив оценивается по иодным числам и содержанию фактических смол.

Термоокислительная стабильность характеризует склонность реактивных топлив к окислению при повышенных температурах с образованием осадков и смолистых отложений. В условиях авиационных полетов имеет место повышение температуры топлива в топливных системах вплоть до 200°С и выше, например, в сверхзвуко-

вых самолетах. Было установлено, что зависимость осадкообразования в топливах при изменении температуры от 100 до 300°C носит экстремальный характер. Характерно, что для каждого вида топлива имеется своя температурная область максимального осадкообразования. Так, эта температура для топлив ТС-1 и Т-1 составляет 150 и 160°C соответственно. Чем тяжелее фракционный состав топлива, тем при более высокой температуре наступает максимум осадкообразования. Окисление топлив при повышенных температурах значительно ускоряется за счет каталитического действия материала деталей топливных систем. Для снижения интенсивности окислительных процессов наиболее эффективно введение в реактивное топливо присадок, пассивирующих каталитическое действие металлов. Оценку термоокислительной стабильности реактивных топлив проводят в специальных приборах в статических и динамических условиях. Статический метод оценки заключается в окислении образца топлива при 150°C в изолированном объеме с последующим определением массы образовавшегося осадка (в мг/100 мл) в течение 4 или 5 ч. Стабильность в динамических условиях оценивают по величине перепада давления в фильтре при прокачке нагретого до 150–180°C топлива в течение 5 ч или по образованию осадков в нагревателе (в баллах).

Повышение термоокислительной стабильности реактивных топлив обеспечивают технологическими методами (гидроочисткой) и введением специальных присадок (антиокислительных, диспергирующих или полифункциональных).

Коррозионная активность реактивных топлив. Она оценивается, как и для топлив поршневых ДВС, следующими показателями: содержанием общей серы, в т.ч. сероводорода и меркаптановой серы, содержанием водорастворимых кислот и щелочей, кислотностью и испытанием на медной пластинке. В соответствии с ГОСТом в реактивном топливе ограничивается: содержание общей серы для Т-6 $\leq 0,05$ %, для Т-1 и РТ $\leq 0,1$ % и ТС-1 и Т-2 $\leq 0,25$ % масс., меркаптановой серы для Т-6 отсутствие, РТ $\leq 0,001$, для ТС-1 и Т-2 $\leq 0,005$ % масс.; кислотность для Т-6 $\leq 0,5$ и для остальных марок $\leq 0,7$ мг КОН/100 мл. В топливах должны отсутствовать сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи, и они должны выдерживать испытание на медной пластинке (при 100°C в течение 3 ч).

Марки реактивных топлив. Отечественными стандартами предусматривается возможность производства реактивных топлив

4 марок для дозвуковой авиации (Т-1, ТС-1, Т-2 и РТ) и одна марка для сверхзвуковых самолетов – Т-6 (табл. 4.6). Топливо Т-1 – это прямогонная керосиновая фракция (150–280°С) малосернистых нефтей. Выпускают его в очень малых количествах. Т-2 – топливо широкого фракционного состава (60–280°С), признано резервным и в настоящее время не вырабатывается. Наиболее массовыми топливами для дозвуковой авиации являются ТС-1 и РТ. Топливо ТС-1 – прямогонная фракция 150–250°С сернистых нефтей. Отличается от Т-1 более легким фракционным составом. Топливо РТ разработано взамен Т-1 и ТС-1. В процессе его производства прямогонные дистилляты (135–280°С) подвергают гидроочистке. Для улучшения эксплуатационных свойств в топливо РТ вводятся присадки противоизносные марки П (0,002–0,004% масс.), антиокислительная (ионол 0,003–0,004% масс.), антистатические и антиводокристаллизирующие типа тетрагидрофурфуролового спирта (ТГФ).

Реактивное топливо для сверхзвуковой авиации Т-6 представляют собой глубокогидроочищенную утяжеленную керосино-газойлевую фракцию (195–315°С) прямой перегонки нефти. У топлива низкое содержание серы, смол, ароматических углеводородов (до 10% масс., а фактическое – 3–7% масс.), высокая термическая стабильность, хорошо прокачивается, малокоррозионно и используется на самолетах, имеющих скорости полета до 3,5 М.

Отечественные реактивные топлива по качеству не уступают зарубежным маркам топлив, например, ДЖЕТА (А-1) и УР-5, а по некоторым показателям превосходят их.

4.4. Основные требования к качеству энергетических топлив и их марки

4.4.1. Газотурбинные топлива

Газотурбинные двигатели (ГТД) обладают рядом таких преимуществ перед поршневыми, как малые габариты и меньшая масса на единицу мощности, быстрый запуск и простота управления, малая потребность в охлаждающей воде, высокая надежность, возможность работать на дешевых нефтяных топливах, а также на топливах любого вида (газообразном, жидком и даже в пылевидном твердом). Эти достоинства ГТД обусловили достаточно

Таблица 4.6

Требования к качеству реактивных топлив

Показатель	T-1	ТС-1	T-2	РТ	T-6
1	2	3	4	5	6
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	800	775	755	775	840
Фракционный состав, температура, °С:					
начало кипения, не выше	150	150	-	-	-
начало кипения, не ниже	-	-	60	135	195
10 %, не выше	175	165	145	175	220
50 %, не выше	225	195	195	225	255
90 %, не выше	270	230	250	270	290
98 %, не выше	280	250	280	280	315
Вязкость кинематическая, м ² /с					
при 20 °С, не менее	1,5	1,25	1,05	1,25	4,5
при -40 °С, не более	16	8	6	16	60
Теплота сгорания низшая, не менее					
КДж/кг	42900	42900	43100	43100	42900
Ккал/кг	10250	10250	10300	10300	10250
Высота некопящего пламени, мм, не менее	16	25	25	25	20
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-60	-60 (-55)	-60	-60
Иодное число, г J/100 мл, не более	2	3,5	3,5	0,5	1
Содержание:					
аренов, %, не более	20	22	22	18,5	10
фактических смол, мг/100 мл, не более	6	5	5	4	6
общей серы, %, не более	0,1	0,25	0,25	0,1	0,05
меркаптановой серы, %, не более	-	0,005	0,005	0,001	0
сероводорода, %, не более	отсутствие				
Испытание на медной пластинке	выдерживает				
Содержание водорастворимых кислот, щелочей, мех. примесей и воды	отсутствие				

1	2	3	4	5	6
Зольность, %, не более	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Содержание мыл нафтеновых кислот	отсутствие				
Содержание нафталиновых углеводородов, %, не более	2,5	1,5	1	1	1
Термическая стабильность в статических условиях при 150 °С, мг/100 мл, не более					
в течение 4 ч	18	10	10	-	-
в течение 5 ч	-	-	-	6	6
Термическая стабильность в динамических условиях при 150-180 °С:					
перепад давления на фильтре за 5 ч, МПа, не более	0,083	0,083	-	0,01	0,01
отложения на подогревателе, баллы, не более	2	2	-	2	0
Люминометрическое число, не менее	50	55	55	55	45
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не менее	30	28	-	28	60

широкое их использование в различных отраслях народного хозяйства, преимущественно в энергетике (на стационарных и передвижных электрических станциях, газо- и нефтеперекачивающих станциях) и некоторых видах транспорта (на речных и морских судах, железнодорожных локомотивах). Главный недостаток ГТД – сравнительно низкий КПД: 24 – 27 % против 40 % у дизеля. КПД стационарных ГТД можно повысить, если использовать отработавшие их газы для отопления или горячего водоснабжения.

Газотурбинные установки, как правило, работают на жидком углеводородном топливе утяжеленного фракционного состава, полученном при различных процессах переработки нефти. Применение таких дешевых топлив позволяет снизить стоимость энергии, получаемой на ГТД, даже при повышенном расходе топлива.

К газотурбинным топливам предъявляются значительно менее жесткие требования к качеству по сравнению с реактивными топливами. Наиболее важное эксплуатационное требование к их ка-

Таблица 4.7

Требования к качеству газотурбинных и котельных топлив

Показатель	Газотурбинные топлива		Котельные топлива			
	Б	А	Ф-5	Ф-12	40	100
Вязкость при 50 °С, не более						
условная, °ВУ	3	1.6	5	12	8*	16*
кинематическая, м ² /с	-	-	36,2	89,0	59*	118*
Теплота сгорания низшая, Дж/кг, не менее	39 800	39 800	41 454	40 740	39 900	40 530
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,05	0,1	0,12	0,14
Содержание, %, не более						
мех. примесей	0,03	0,02	0,1	0,12	0,8	1,5
ванадия	0,0004	0,00005	-	-	-	-
кальция	-	0,0004	-	-	-	-
суммы натрия и калия	-	0,0002	-	-	-	-
воды	0,5	0,1	0,3	0,3	1,5	1,5
серы	2,5	1.8	2	0,6	3.5	3,5
сероводорода						
водорастворимых кислот и щелочей			отсутствие			
Коксуюемость, %, не более	0,5	0,2	6	6	-	-
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не более	935	-	955	960	965	1015
Температура, °С						
вспышки в закрытом тигле, не ниже	61	65	80	90	-	-
вспышки в открытом тигле, не ниже	-	-	-	-	90	110
застывания, не выше	5	5	-5	-8	10	25
Иодное число, г J/100 г, не более	45	-	-	-	-	-

* При 80 °С.

честву – низкое содержание в них ванадия, натрия и калия, вызывающих коррозию камер и лопаток газовых турбин. Исследованиями было установлено, что топлива с низким содержанием коррозионно-активных металлов получают на базе дистиллятных фракций прямой перегонки глубокообессоленной нефти, термического и каталитического крекинга и коксования с температурой конца кипения до 480 °С.

В нашей стране выпускается 2 марки газотурбинных топлив (табл. 4.7): А – для пиковых газотурбинных установок и Б – для судовых и энергетических установок.

Фракционный состав для газотурбинных установок не нормируется, однако он косвенно регулируется требованием по вязкости и плотности. Условная вязкость при 50°C для топлива марки А нормируется не более 1,6°ВУ, а для Б – 3°ВУ. Плотность при 20°C должна быть не более 935 кг/м³. Содержание серы допускается до 2,5 и 1,8% для марок Б и А соответственно. Зольность для всех марок должна быть ниже 0,01%. Содержание ванадия нормируется не более 0,04 и 0,005% масс. для марок соответственно Б и А. Для этих марок регламентируется температура вспышки не ниже 65°C и температура застывания не выше 5°C.

Удовлетворение требований по зольности и содержанию ванадия, калия и натрия достигается обычно обессоливанием исходной нефти и водной промывкой топлив. Эффективным средством борьбы с ванадиевой коррозией является и введение присадок на основе солей меди, цинка, магния, кобальта и т.д. Практическое применение получили присадки, содержащие магниевые соли синтетических жирных кислот C₁₉ – C₂₀ и окисленного петролатума. Они снижают интенсивность ванадиевой коррозии в 4–10 раз за счет перевода низкоплавкого оксида ванадия в высокоплавкий ванадат магния Mg₃(VO₄)₂.

4.4.2. Котельные топлива

В нашей стране котельные топлива являются наиболее массовым нефтепродуктом. Однако в связи с интенсивной газификацией котельных установок или переводом их на твердые виды топлива производство котельных топлив будет непрерывно сокращаться.

Паротурбинные установки эксплуатируются в различных областях техники, на электростанциях, морских и речных судах, в железнодорожном транспорте, в насосных и т.д. Топлива для топок судовых и стационарных котельных установок, а также для промышленных печей (мартеновских и других) получают смешением тяжелых фракций и нефтяных остатков, а также остатков переработки углей и сланцев. Наиболее широко применяют котельные топлива нефтяного происхождения. Качество котельных топлив нормирует-

ся следующими показателями: вязкость – показатель, позволяющий определить мероприятия, которые требуются для обеспечения слива, транспортировки и режима подачи топлива в топочное пространство. От условий распыливания топлива зависит полнота испарения и сгорания топлива, КПД котла и расход горючего. Величина вязкости топлива оценивается в зависимости от его марки при 50 и 80°С в °ВУ. Температура вспышки определяет условия обращения с топливом при производстве, транспортировке, хранении и применении. Не рекомендуется разогревать топочные мазуты в открытых хранилищах до температуры вспышки. Основную массу котельных топлив производят на основе остатков сернистых и высокосернистых нефтей. При сжигании сернистых топлив образуются окислы серы, которые вызывают интенсивную коррозию металлических поверхностей труб, деталей котлов и, что недопустимо, загрязняют окружающую среду. Для использования в технологических котельных установках, таких, как мартеновские печи, печи трубопрокатных и сталепрокатных станков и т.д., не допускается применение высокосернистых котельных топлив.

В нашей стране выпускаются следующие марки котельных топлив (см. табл. 4.7):

1) флотские мазуты марок Ф-5 и Ф-12. Ф-5 получают смешением мазута и гудрона сернистых нефтей с дистиллятными фракциями прямой перегонки и вторичных процессов. Содержание серы в них допускается до 2%. Ф-12 представляет собой смесь дистиллятных и остаточных продуктов переработки малосернистых нефтей. Содержание серы в нем допускается до 0,6%. Флотские мазуты Ф-5 и Ф-12 различаются между собой по вязкости. Вязкость условная при 50°С для этих марок нормируется соответственно не более 5 и 12°ВУ;

2) топочные мазуты 40 и 100 – являются наиболее массовыми котельными топливами. Они предназначены для всех котельных и нагревательных установок общего назначения. По содержанию серы выпускают топлива: малосернистые от 0,5 до 1,0%, сернистые – от 1,0 до 2 % и высокосернистые до 3,5 %;

3) топливо для мартеновских печей. Вырабатывают две марки: МП – малосернистое (до 0,5 %) и МПС – сернистое (до 1,5 %).

Отечественные котельные топлива, хотя по качеству примерно соответствуют зарубежным аналогам, однако недостаточно полно удовлетворяют потребностям по целому ряду показателей:

содержанию серы и механических примесей, зольности и температуре застывания высокопарафинистых мазутов. Отечественные котельные топлива по сравнению с зарубежными содержат значительное количество разбавителей – ценных дизельных фракций, что обуславливается нехваткой мощностей висбрекинга, с одной стороны, и отсутствием депрессорных присадок – с другой. Во ВНИИ НП разработаны и испытаны весьма эффективные депрессорные присадки к мазутам на основе сополимеров этилена и винилацетата двух марок: ВЭС-407 и ВЭС-488. Однако до настоящего времени их промышленное производство не организовано. Нашей промышленностью в недостаточных количествах (примерно на одну треть от потребности) производятся исключительно нужные для повышения качества котельных топлив присадки, такие, как детергентно-диспергирующие (ВНИИ НП-102 для флотских мазутов), многофункциональные (ВНИИ НП-106 М для высокосернистых котельных топлив), антикоррозионные (Полифен) и др.

4.5. Основные химмотологические требования к нефтяным маслам

Смазочные масла, применяемые практически во всех областях техники, в зависимости от назначения выполняют следующие основные функции: уменьшают коэффициент трения между трущимися поверхностями, снижают интенсивность изнашивания, защищают металлы от коррозии, охлаждают трущиеся детали, уплотняют зазоры между сопряженными деталями, удаляют с трущихся поверхностей продукты изнашивания. Несмазочные масла служат рабочими жидкостями в гидравлических передачах, электроизоляционной средой в трансформаторах, конденсаторах, кабелях, масляных выключателях, используются для приготовления смазок, присадок и т.п.

В товарном ассортименте более 400 марок масел различного назначения, однако широко распространено лишь ограниченное число марок.

По источнику сырья масла подразделяются на: дистиллятные, полученные из соответствующих масляных фракций вакуумной перегонки мазута; остаточные, полученные из остатка вакуумной пе-

регонки мазута, т.е. из гудрона; компаундированные, полученные при смешении дистиллятного и остаточного компонентов; загущенные, полученные введением в базовые масла загущающих полимерных присадок (в марках масел обозначаются индексом «З»). По способу очистки различают масла кислотнo-щелочной, кислотнo-контактной, селективной и адсорбционной очистки и гидроочистки (или гидрокрекинга). Основное количество масел производят с использованием процессов селективной очистки и депарафинизации.

Основными показателями качества всех смазочных масел являются: вязкость и ее изменение с температурой (вязкостно-температурные свойства); температура застывания; устойчивость против окисления кислородом воздуха (химическая стабильность); смазочная способность; защитные и антикоррозионные свойства. Кроме того, к различным группам масел, например, несмазочных, в зависимости от назначения предъявляются специфические требования.

Масла должны обладать:

- оптимальными вязкостью и вязкостно-температурными свойствами для облегчения запуска машин и механизмов при низких температурах окружающего воздуха, для снижения износа трущихся деталей и уменьшения потерь мощности машин и механизма на трение;

- хорошими смазывающими свойствами для обеспечения надежной смазки на всех режимах работы машин и механизмов;

- хорошими моющими свойствами с целью снижения склонности к образованию отложений на нагретых металлических поверхностях и в системе смазки;

- достаточной антиокислительной способностью, препятствующей значительному изменению химического состава масла в процессе его работы;

- высокими противокоррозионными свойствами по отношению к конструкционным материалам, особенно цветным металлам и сплавам;

- удовлетворительными защитными свойствами для предохранения металлов от атмосферной коррозии в период остановки машины и механизма;

- а также низкой испаряемостью, малой пенообразующей способностью и эмульгируемостью.

Масло не должно оказывать отрицательного воздействия на уплотнительные материалы, подвергаться биоповреждениям, вызывать загрязнения окружающей среды и отличаться токсичностью.

Вязкость и вязкостно-температурные свойства масел зависят от их фракционного и химического состава. С повышением температуры кипения масел их вязкость возрастает. Остаточные масла более вязкие, чем дистиллятные. Парафиновые углеводороды нормально-го строения характеризуются наименьшей вязкостью. С разветвлением цепи их вязкость возрастает. Циклические углеводороды значительно более вязкие, чем парафиновые. При одинаковой структуре вязкость нафтенов выше, чем аренов. Наибольшую вязкость имеют смолисто-асфальтеновые вещества. Важнейшей характеристикой масел является изменение их вязкости с температурой, оцениваемой коэффициентом вязкости (отношение v_{50}/v_{100}) или индексом вязкости (ИВ), вычисляемой по формуле

$$\text{ИВ} = \frac{L - U}{L - H} 100 + P,$$

где L и H – кинематическая вязкость при 50 или 100 °С эталонных масел с индексом вязкости 0 и 100 соответственно;

U – кинематическая вязкость испытуемого масла при 50 или 100°С, сСт (мм²/с);

P – поправка.

Значения L, H и P находят по специальным таблицам. Чем более полого температурная кривая вязкости (меньше коэффициент вязкости), тем выше значение ИВ и более качественно масло (современные масла должны иметь ИВ не менее 90). Индекс вязкости, наряду с температурой застывания, определяет интервал температур, в котором работоспособно масло. Всесезонные масла, например, имеют более высокие значения ИВ, чем летние или зимние. Наибольшим ИВ обладают алканы нормального строения. Для циклических углеводородов характерно улучшение вязкостно-температурных свойств с уменьшением цикличности молекул и увеличением длины боковых цепей. Для получения высокоиндексных масел следует полностью удалять полициклические арены и нафтено-ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями и смолисто-асфальтеновые вещества.

Температура застывания масел зависит от содержания в них тугоплавких углеводородов и прежде всего парафинов и церезинов. Выделяющиеся при низких температурах кристаллы твердых угле-

водородов образуют пространственную структуру, что приводит к застыванию и потере подвижности масел. Поэтому из масел следует удалять, помимо низкоиндексных, и компоненты, ухудшающие их низкотемпературные свойства.

Химическая стабильность масел. В процессе длительной эксплуатации под воздействием кислорода воздуха образуются (особенно интенсивно при высоких температурах и каталитического влияния различных металлов) и накапливаются в маслах различные продукты окисления и конденсации (оксикислоты, смолы, асфальтены, углистые отложения, лаки и др.), которые ухудшают их эксплуатационные свойства.

Наилучшей химической стабильностью обладают малоциклические нафтено-ароматические и гибридные углеводороды с длинными алкильными цепями. Процесс окисления эффективно тормозится смолистыми веществами и некоторыми серосодержащими соединениями, содержание которых в маслах регулируется глубиной их очистки. При углубленной очистке эксплуатационные свойства масел улучшают, добавляя в них антиокислительные и другие присадки.

Смазочная способность масел является важнейшей их характеристикой в условиях работы машин и механизмов при больших нагрузках и малых скоростях. Она определяет способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий смазочный слой толщиной всего лишь 0,1–1,1 мкм, т.е. 50–500 молекулярных слоев. Такой тип смазки получил название граничной смазки. Несмотря на ничтожно малую толщину такого слоя, износ материалов при граничной смазке уменьшается в тысячи раз по сравнению с сухим трением. Наилучшей смазочной способностью обладают смолисто-асфальтеновые вещества, некоторые высокомолекулярные сероорганические и кислородсодержащие соединения, которые, с точки зрения других эксплуатационных показателей, в маслах нежелательны и подлежат удалению. Поэтому для улучшения смазочной способности в масла вводят специальные поверхностно-активные присадки.

Защитные и антикоррозионные свойства масел обуславливаются способностью их вытеснять воду с поверхности металла, удерживать ее в объеме смазочного материала и образовывать на нем прочные адсорбционные и хемосорбционные пленки, препятствующие развитию коррозионных процессов. Базовые нефтяные масла не способны

длительно защищать металлы от коррозии. Их защитные свойства улучшают введением небольших количеств ингибиторов коррозии.

4.5.1. Моторные масла

Моторные масла предназначены, как уже отмечалось, для смазки двигателей различных систем. Доля их в общем объеме производства масел составляет: в мире 50 %, в бывшем СССР – 60 %.

Стремление форсировать ДВС значительно повысило требования к качеству моторных масел, работающих на высокотемпературном режиме.

Отечественные товарные моторные масла в соответствии с ГОСТ 17479-72 обозначаются при маркировке буквой М с указанием класса вязкости (по значению v_{100}) и группы по эксплуатационным свойствам буквами А, Б, В, Г, Д и Е с индексом 1 или 2, означающим применимость их соответственно к карбюраторным или дизельным двигателям. В зависимости от жесткости (форсированности) работы ДВС масла дифференцируют на следующие группы: А – для нефорсированных двигателей, Б – малофорсированных, В – среднефорсированных, Г – высокофорсированных карбюраторных и дизельных двигателей, Д – для высокофорсированных дизелей, работающих в тяжелых условиях, Е – для малооборотных дизелей с лубрикаторной системой смазки. Например, М-10Г – это моторное масло для смазки высокофорсированных карбюраторных двигателей с вязкостью $v_{100} 10 \pm 0,5$ сСт; М-4₃/8В₂ – масло предназначено для смазки среднефорсированных дизелей с вязкостью $v_{100} 8 \pm 0,5$ сСт, содержит загущающие присадки. Основные характеристики наиболее распространенных марок масел приведены в табл. 4.8.

4.5.2. Трансмиссионные и осевые масла

Трансмиссионные масла используются для смазки агрегатов трансмиссий транспортных машин и промышленных редукторов.

Агрегаты трансмиссий транспортных машин предназначены для передачи мощности от двигателя к движителю (колесу, гусенице, гребному валу и т.д.). Они подразделяются на механические и гидравлические. Механическая трансмиссия состоит обычно из сцепле-

Таблица 4.8

Основные характеристики некоторых моторных масел

Марка масла	Вязкость, сСт, при			Индекс вязкости, не менее	Отношение вязкости		Температура, °С	
	100 °С, не более	50 °С, не менее	-40 °С, не более		ν_{50}/ν_{100} , не более	ν_{-20}/ν_{50} , не более	застывания, не более	вспышки, не менее
Для карбюраторных двигателей								
М-8 В1	8±0.5	-	-	90	-	-	-25	200
М-8 Г1	8±0.5	-	-	100	-	-	-30	210
М-6,10 Г1	10±0.5	-	-	125	-	-	-32	210
М-1 > Г1	12±0.5	-	-	95	-	-	-20	220
Для дизельных двигателей								
М-8 Г2	8±0.5	-	-	90	-	-	-25	200
М-10 Г2	11±0.5	-	-	90	-	-	-15	205
М-8 Г2к	8±0.5	-	-	95	-	-	-30	200
М-10 Г2к	11 ±0.5	-	-	90	-	-	-15	205
Для авиационных поршневых двигателей								
МС-14	14				6,55	-	-30	220
МС-20	20				7,85	-	-18	270
М-22	22				8,75	-	-14	250
МС-20с	20			92	-	-	-18	270
Для турбореактивных двигателей								
МС-6	-	6+ 6,3	1700	-	-	-	-55	145
М-8	-	8,3	6500	-	-	56	-55	140
М-8п	-	8,3	-	-	-	60	-55	135
МС-8	-	7,51+8,5	3500	-	-	50	-55	150
МС-8п	-	8	4000	-	-	-	-55	150

МС и М – масло соответственно селективной и кислотной очистки.

Индексы: п – масло с присадкой; с – масло из сернистых нефтей.

ния, коробки передач, карданной передачи и ведущего моста. На автомобилях повышенной проходимости (с двумя или более ведущими мостами) в трансмиссию дополнительно включают раздаточные коробки и коробки отбора мощности. К числу основных агрегатов механических трансмиссий различных типов (цилиндрических, конических, червячных, гипоидных и др.), смазываемых маслом, относятся коробка передач, ведущий мост, коробка отбора мощности и раздаточная коробка.

Гидравлическая трансмиссия состоит из гидромукфты, гидротрансформатора, шестеренчатой (или гидромеханической) коробки передач и системы автоматического регулирования.

Промышленные редукторы состоят из зубчатых или червячных передач, выполненных в виде отдельного агрегата.

Трансмиссионные масла предназначены для предотвращения или снижения износа элементов пар трения под действием высоких нагрузок, уменьшения вибрации и шума, защиты их от ударных нагрузок, удаления из зоны трения продуктов износа и отвода избыточного тепла. Они должны обладать наряду с высокой смазывающей способностью хорошими вязкостно-температурными свойствами. Масла гидравлических трансмиссий помимо своего основного назначения служат и гидравлической средой, заполняющей систему.

В зависимости от напряженности работы передач, согласно ГОСТ 17479-85, установлены следующие 5 групп трансмиссионных масел: ТМ1, ТМ2 и ТМ3 – для прямозубых, спирально-конических и червячных передач, работающих при контактных напряжениях соответственно до 1600, 2100 и 2500 МПа и температуре масла в объеме до 90, 130 и 150°C соответственно; ТМ4 и ТМ5 – соответственно для умеренно- и высоконагруженных гипоидных передач и объемной температуре до 150°C.

В зависимости от вязкости трансмиссионные масла подразделяются на следующие 4 класса:

<i>Класс вязкости</i>	<i>Кинематическая вязкость при 100°С, сСт</i>
9	7,0-10,9
12	11,0-13,9
18	14,0-24,9
34	25,0-41,0

Например, трансмиссионное масло марки ТМ3-18 означает, что масло 3-й группы с вязкостью при 100°C от 14 до 24,9 сСт.

Основные характеристики некоторых марок трансмиссионных масел приведены в табл. 4.9 (в скобках указана старая маркировка).

Осевые масла предназначены для смазывания осей колесных пар железнодорожных вагонов и тепловозов, тендеров паровозов с подшипниками скольжения, подшипников электровозов и других узлов трения подвижного состава железнодорожного транспорта и некоторых промышленных механизмов. Они представляют собой неочи-

ценные мазуты эмбенских, ярегских и некоторых других нефтей. Их изготавливают без присадок следующих марок: летнее «Л», зимнее «З» (с $t_3 \leq 40^\circ\text{C}$) и северное «С» (с $t_3 \leq 55^\circ\text{C}$).

Таблица 4.9

Основные характеристики трансмиссионных масел

Марка масла	Вязкость		Индекс вязкости, не менее	Температура застывания, °С, не более	Температурные условия применения, °С
	кинематическая при 100°С, сСт	динамическая при -15 °С, Па с, не более			
ГМ2-18 (ТЭп-15)	15±1	200	-	-18	от -35 до 35
ГМ2-34 (ТС)	20,5+32,4	-	-	-20	от -20 до 45
ГМ3-18 (ТСп-15к)	15±1	180	-	-20	от -35 до 35
ГМ 3-9 (ТСп-10)	10	300 (при -35°С)	90	-40	от -60 до 15
ГМ 4-18 (ТСп-14)	14	80 (при -20°С)	-	-25	от -35 до 35
ГМ 4-34 (ТСгип)	20,5+32,4	-	-	-20	от -20 до 45
ГМ 4-9з (ТС3-9гип)	9	250 (при -45°С)	120	-50	от -60 до 25
ГМ 5-18 (ТАД-17п)	17,5	-	100	-25	от -35 до 35

4.5.3. Индустриальные масла

Доля индустриальных масел в общем объеме производства смазочных масел в бывшем СССР превышает 30 %. Их ассортимент велик и насчитывает более 90 наименований. В марках всех индустриальных масел цифра показывает значение кинематической вязкости при 50°С. В зависимости от области применения они подразделяются на 2 группы – общего и специального назначения. Индустриальные масла общего назначения (табл. 4.10) служат для смазывания наиболее широко распространенных узлов и механизмов оборудования различных отраслей промышленности. Представляют собой очищенные дистиллятные и остаточные масла или их смесь. Масла серии «И» не содержат в своем составе присадок, а серии «ИГП» содержат антиокислительную, противоизносную, противокоррозионную и противопенную присадки. Индустриальные масла специального назначения обычно содержат присадки и предназначены для использования в узких или специфических областях.

Таблица 4.10

Основные характеристики некоторых промышленных масел общего назначения

Марка масла	Вязкость при 50°C, сСт	Индекс вязкости, не менее	Температура, °C		Область применения
			застывания, не выше	вспышки, не ниже	
И-5А*	4+5	-	-25	120	Малонагруженные высокоскоростные механизмы и КИП (текстильные машины, сепараторы, станки и др.)
И-8 А	6+8	-	-20	130	
И-12А	10+14	-	-30	165	Втулки, подшипники ткацкого оборудования, шпиндели металлорежущих станков и др.
И-20А	17+23	85	-15	180	Гидросистемы станочного оборудования, автоматических линий, мало- и средненагруженные зубчатые передачи и т.п.
И-30 А	28+33	85	-15	180	
И-40А	35+45	85	-15	190	
И-50 А	47+55	85	-20	200	
ИГП-4	3,4+4,4	90	- 15	125	Высокоскоростные механизмы (текстильные машины, сепараторы, металлорежущие станки и др.)
ИГП-6	5,5+7,5	90	-15	140	
ИГП-8	7,0+9,0	90	-8	140	
ИГП-18	16,5+20,5	90	- 15	170	Гидросистемы станков, автоматических линий, прессов, различного типа редукторов, вариаторов, подшипников, коробок передач и т.п.
ИГП-30	28+31	90	- 15	200	
ИГП-38	35+40	90	-15	210	
ИГП-49	47+51	90	-15	215	
ИГП-72	70+75	90	-15	220	Гидросистемы тяжелого прессового оборудования; тяжелые зубчатые и червячные редукторы и т.д.
ИГП-91	88+94	90	-15	225	
ИГП-114	110+118	90	-18	225	
ИГП-152	147+158	90	-15	230	Нагруженные зубчатые и червячные передачи, коробки скоростей и др.
ИГП-182	175+190	90	- 8	240	

*Очищенные или глубокоочищенные дистилляты.

4.5.4. Энергетические масла (турбинные, компрессорные, трансформаторные и цилиндровые)

Турбинные масла применяют для смазки и охлаждения подшипников, турбоагрегатов, маслonaпорных установок гидротурбин, судовых паротурбинных установок и др.

Таблица 4.11

Основные характеристики энергетических масел

Марка масла	Вязкость, сСт		Индекс вязкости	Температура, °С		Область применения
	при 40 °С	при 50 °С		застывания, не более	вспышки, не менее	
Турбинные						
Тп-22	20 +23		90	-15	186	Паровые и газовые турбины, турбокомпрессоры, редукторы и т.д.
Тп-30	28+32		87	-10	190	Гидротурбины, паровые турбины, вентиляторы и дымососы и т.п.
Тп-46	44+48		85	-10	195	Судовые паротурбины, гидроприводы и др.
Компрессорные						
Кп-8	7 +9					Турбо- и поршневые компрессоры, воздуходувки и др.
К-12	11+14			-25	216	Одно- и многоступенчатые компрессоры низкого и среднего давления и т.п.
К-19	17 +21	-	-	-5	245	То же для среднего и высокого давления
К-28	26+30			-10	275	Многоступенчатые компрессоры высокого давления
Трансформаторные						
Т-750	9	1800	-	-53	135	Трансформаторы с напряжением до 750 кВ
Т-1500	8	1500		-45	135	Электрооборудование линий электропередач постоянного тока до 1500 кВ
ТКп	9	1500	-	-45	135	Охлаждение и изоляция электрооборудования до 500 кВ

Турбинные масла должны прежде всего обладать хорошей стабильностью против окисления при рабочей температуре (60 – 100°С и выше); обеспечивать длительную бессменную (несколько лет) ра-

боту без выделения продуктов окисления, а также иметь низкую стойкость эмульсии с водой и не образовывать пены. Такие свойства турбинных масел обеспечиваются глубокой селективной или кислотно-контактной очисткой или введением композиции присадок, улучшающих антиокислительные, антикоррозионные, деэмульгирующие, антипенные и прочие свойства. С учетом этого выпускаются две группы турбинных масел – масла без присадок (Т-22, Т-30 и Т-46) и масла с присадками (табл. 4.11). Турбинные масла без присадок вырабатываются из малосернистых беспарафинистых нефтей.

Компрессорные масла предназначены для смазки различных узлов и деталей (цилиндров, клапанов и др.) компрессорных машин, а также для создания уплотнительной группы. Требования к качеству компрессорных масел примерно аналогичны требованиям, предъявляемым к качеству моторных масел. Для смазки компрессоров используют нефтяные масла (см. табл. 4.11), различающиеся по вязкости и области применения.

Электроизоляционные масла, к которым относятся трансформаторные, конденсаторные и кабельные, представляют собой специфическую группу несмазочных масел, являются жидкими диэлектриками. Основным их назначением является изоляция токонесущих частей электрооборудования, гашения электродуги в выключателях, а также отвод тепла.

В наибольших количествах и ассортименте производят трансформаторные масла (см. табл. 4.11).

Цилиндровые масла предназначены преимущественно для смазывания горячих деталей паровых машин. Они представляют собой дистилляты щелочной очистки или остаточные масла сернокислотной или селективной очистки без присадок. Легкие масла цилиндровые 11, 24 (цифра показывает значение вязкости при 100 °С) предназначены для смазывания цилиндров и золотников паровых машин, работающих насыщенным паром. Тяжелые цилиндровые масла 38 и 52 используют для машин, работающих перегретым паром соответственно до 350 и свыше 350°С.

4.5.5. Присадки к маслам

В связи с ужесточением требований различных видов техники к эксплуатационным свойствам смазочных масел в мировой нефтепереработке со второй половины XX в. наблюдается тенденция к непрерывному увеличению количества и ассортимента выпускаемых присадок к маслам. Присадками называют вещества, которые добавляют к маслу в количестве от тысячных долей до 10–12 % для улучшения одного или нескольких показателей его качества. Присадки не только улучшают эксплуатационные свойства масел, но и существенно снижают расход последних. В качестве присадок к маслам изучено и предложено несколько тысяч органических соединений. Однако промышленное производство и практическое применение получили только немногим более ста продуктов и композиций. Промышленное производство их в мире исчисляется миллионами тонн в год и является важной отраслью нефтехимии.

Присадки принято классифицировать по назначению, т.е. по функциональному действию, на следующие группы, улучшающие те или иные свойства масел:

- антиокислительные, повышающие стойкость масел к окислению при высокой температуре;
- антикоррозионные, защищающие металлические поверхности от воздействия агрессивных веществ и атмосферной коррозии;
- противоизносные и противозадирные (антифрикционные), улучшающие смазочные свойства масел;
- моющие (детергентно-диспергирующие), препятствующие отложению лаков, нагаров и осадков;
- депрессорные, понижающие температуру застывания масел;
- вязкостные, улучшающие вязкостно-температурные свойства базовых масел;
- антипенные, предотвращающие вспенивание масел;
- антисептики, повышающие устойчивость масел к воздействию грибков и бактерий;
- многофункциональные, улучшающие одновременно несколько эксплуатационных свойств масел.

Таблица 4.12

Качественная оценка функционального действия присадок

Присадка	Свойства*						
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
Алкилфенольные	2	1	2	2	3	3	3
Алкилсалицилатные:							
низкощелочные	4	1	2	1	4	1	1
щелочные	4	1	5	4	4	3	3
Сульфатные:							
нейтральные	3	3	0	3	0	1	1
средне- и высокощелочные	4	5	5	4	0	1	1
Диалкилдитиофосфатные и диалкилфенилдитиофосфатные	0	1	0	4	4	4	4
Сукцинимидные	4	5	3	1	3	1	1

*Свойства: А – моющие, Б – диспергирующие, В – нейтрализующие, Г – антикоррозионные, Д – антиокислительные, Е – противозносные, Ж – противозадирные.

Вязкостные присадки применяют для получения моторных масел повышенной вязкости с хорошими низкотемпературными свойствами. Наиболее распространенной присадкой этого типа являются высокомолекулярные полимеры двух основных типов: полиизобутилены молекулярной массы 5 – 20 тыс. (КП-5, КП-10, КП-20) и полиметакрилаты $M = 3-17$ тыс.

В качестве депрессорных присадок, улучшающих низкотемпературные свойства масел (воздействуя на кристаллизующиеся частицы твердых углеводородов), используют продукты алкилирования нафталина или фенола хлорированным парафином (АзНИИ, АзНИИ-ЦИАТИМ-1, АФК) и полиметакрилаты.

Перечень наиболее распространенных присадок, улучшающих другие свойства, и присадок функционального действия приведен в табл. 4.12 (качественная оценка присадок проведена по пятибалльной системе: 5 – отлично, 4 – хорошо, 3 – удовлетворительно, 2 – слабо, 1 – неудовлетворительно и 0 – плохо).

4.6. Основные эксплуатационные требования к некоторым нетопливным нефтепродуктам

4.6.1. Битумы

Битумы являются с давних пор одним из наиболее известных инженерно-строительных материалов. Его адгезионные и гидрофобные свойства использовались уже на заре цивилизации. В настоящее время области использования битумов чрезвычайно широки: дорожное строительство, изготовление кровельных материалов, строительство зданий и сооружений, для изоляции трубопроводов, применение в лакокрасочной и кабельной промышленности, для заливочных аккумуляторных мастик и др.

Изготавливают их из окисленных продуктов прямой перегонки нефти и компаундированных окисленных и неокисленных продуктов, получаемых при прямой перегонке нефти и экстракционным разделении нефтепродуктов (асфальты деасфальтизации, экстракты селективной очистки).

Битумы принято классифицировать по назначению на: дорожные, кровельные, изоляционные, строительные и специальные.

В наибольшем объеме (около двух третей от общего выпуска) выпускаются дорожные битумы, которые подразделяются на вязкие, предназначенные для выполнения основных дорожно-строительных работ, и жидкие трех классов (быстрогустеющие – БГ, густеющие со средней скоростью – СГ и умеренногустеющие – МГ), предназначенные для удешевления дорожного строительства. Жидкие битумы готовят путем разжижения вязких битумов жидкими нефтепродуктами (керосины, соляры и др.) с добавлением поверхностно-активных веществ. Далее по количеству потребления идут кровельные битумы, которые подразделяются на пропиточные и покровные. Значительную долю от общего выпуска составляют битумы, применяемые преимущественно в качестве гидроизоляционного материала. Изоляционные битумы используют в основном для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии. Основные показатели качества товарных битумов приведены в табл.4. 13.

Битумы характеризуются следующими показателями: твердостью – глубиной проникания стандартной иглы (пенетрацией), температурой размягчения, хрупкости, растяжимостью в нить (дуктильностью), адгезией, температурой вспышки, реологическими и некоторыми другими свойствами.

Таблица 4.13

Основные характеристики нефтяных битумов

Марка битума	Глубина проникновения иглы в 0,1 мм		Температура, °С			Растяжимость, см, не менее	
	при 25 °С	при 0 °С, не более	размягчения, не менее	хрупкости, не более	вспышки, не менее	при 25 °С	при 0 °С
Вязкие дорожные							
БНД 200/300	20 1 + 300	45	35	-20	200	-	20
БНД 130/200	1 3 1 + 200	35	39	-18	220	65	6
БНД 90/130	91+130	28	43	-17	220	60	4,2
БНД60/90	61+90	20	47	-15	220	50	3,5
БНД40/60	40+ 60	13	51	-20	220	40	-
Изоляционные							
БНИ-IV-3	30 +50	15	65	-	230	4	-
БНИ-IV	25 +40	12	75	-	230	3	-
БНИ-V	>20	9	90	-	230	2	-
Кровельные							
БНК 115/180	140 +220	-	40 + 50	-	240	-	-
БНК 90/40	35+45	-	85 + 95	-20	240	-	-
БНК 90/30	25+35	-	85 + 95	-10	240	-	-
БНК 50/50	41+60	-	50	-	220	4	-
БН70/30	2 1+40	-	70	-	230	3	-
БН90/10	5+20	-	90	-	240	1	-

4.6.2. Нефтяной кокс

Нефтяной кокс представляет собой твердый пористый черного цвета продукт глубокого уплотнения нефтяных остатков. По способу получения их подразделяют на коксы замедленного коксования и коксы, получаемые коксованием в периодических кубах крекинговых или пиролизных остаточных продуктов переработки нефти. Кокс широко применяют в различных областях народного хозяйства: цветная и черная металлургия, химическая промышленность, производство карбидов, синтетических алмазов, ядерная энергетика, авиационная и ракетная техника, электро- и радиотехника и др.

Коксы замедленного коксования подразделяют на марки в зависимости от размеров кусков: КЗ-25 – кокс с размером кусков свыше 25 мм, КЗ-8 – от 8 до 25 мм КЗ-0 – менее 8 мм. Коксы, получаемые коксованием в кубах, подразделяются на марки в зависимости от исходного сырья и назначения: КНКЭ – крекинговый электродный, КНПЭ – пиролизный электродный и КНПС – пиролизный специальный. Характеристика этих коксов приведена в табл. 4. 14.

Таблица 4.14

Основные характеристики нефтяных коксов

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

Вопросы

1. Классифицируйте товарные нефтепродукты.
2. Дайте определение и перечислите задачи химмотологии.
3. Дайте определение понятию «качество» нефтепродуктов.
4. Дайте классификацию двигателей внутреннего сгорания (ДВС).
5. Объясните принцип работы карбюраторного двигателя.
6. Объясните принцип работы дизельных ДВС. Укажите их достоинства и недостатки.

7. Объясните принцип работы двигателей (реактивного и газотурбинного) с непрерывным сгоранием топлива.
8. Дайте определение октановому числу авто- и авиабензинов. Как влияют на этот показатель конструктивные параметры ДВС и качество топлива? Каков механизм детонационного сгорания бензина?
9. Что такое сортность авиабензинов?
10. Назовите октаноповышающую присадку и объясните механизм ее действия.
11. Какое влияние на качество автобензинов оказывает распределение детонационной стойкости по фракциям?
12. Что такое октановое число смешения и калильное число бензинов?
13. По каким показателям и в каких пределах нормируется испаряемость автобензинов?
14. Какие показатели характеризуют химическую стабильность и коррозионную активность автобензинов?
15. Перечислите товарные марки авто- и авиабензинов.
16. Дайте определение воспламеняемости дизельных топлив и укажите влияние на нее конструктивных параметров дизеля и качества дизельных топлив.
17. Объясните механизм действия цетаноповышающей присадки.
18. По каким температурным пределам выкипания нормируется испаряемость дизельного топлива?
19. Почему нормируют дизельные топлива по вязкости? Как и по каким показателям оценивают низкотемпературные свойства дизельных топлив?
20. По каким показателям нормируют коррозионную активность и экологическое свойства дизельных топлив?
21. Перечислите товарные марки топлив для быстро- и тихоходных дизелей.
22. Какие требования предъявляются к качеству реактивных топлив?
23. По каким показателям и в каких пределах нормируется испаряемость реактивных топлив?
24. Перечислите марки реактивных топлив и укажите их фракционный состав.
25. Какие показатели характеризуют горючесть реактивных топлив и в каких пределах они нормируются?

26. По каким показателям и в каких пределах нормируется прокачиваемость реактивных топлив?

27. Какие требования предъявляются качеству реактивных топлив по химической и термоокислительной стабильности и коррозионной активности?

28. Какие и в каких пределах нормируются показатели качества газотурбинных и котельных топлив? Назовите их марки.

29. Каким требованиям должны удовлетворять по качеству смазочные масла?

30. Дайте краткую характеристику основных показателей качества смазочных масел.

31. Перечислите марки и укажите основные характеристики моторных масел.

32. Перечислите марки и укажите основные характеристики некоторых марок трансмиссионных масел.

33. Дайте краткую характеристику и назовите области применения некоторых марок индустриальных масел общего названия.

34. Дайте краткую характеристику и назовите области применения энергетических масел.

35. Дайте классификацию присадок к маслам и укажите их функциональные названия.

36. Перечислите основные требования к качеству нефтяных битумов и их марки.

37. В каких областях народного хозяйства применяются нефтяные коксы? Укажите марки и основные требования к ним.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗОВ

5.1. Научные основы и технология процессов подготовки нефти и горючих газов к переработке

5.1.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах

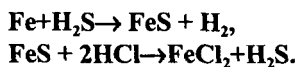
Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже – карбонаты и сульфаты. Обычно в начальный период эксплуатации месторождения добывается безводная или малообводненная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

Присутствие пластовой воды в нефти существенно удорожает ее транспортировку по трубопроводам и переработку. С увеличением содержания воды в нефти возрастают энергозатраты на ее испарение и конденсацию (в 8 раз больше по сравнению с бензином). Возрастание транспортных расходов обуславливается не только перекачкой балластной воды, но и увеличением вязкости нефти, образующей с пластовой водой эмульсию. Так, вязкость ромашкинской нефти с увеличением содержания в ней воды от 5 до 20% возрастает с 17 до 33,3 сСт, то есть почти вдвое. Механические примеси нефти, состоящие из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других пород, адсорбируясь на поверхности гло-

бул воды, способствуют стабилизации нефтяных эмульсий. Образование устойчивых эмульсий приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обезвоживание и обессоливание промысловой нефти, а также оказывает вредное воздействие на окружающую среду. Так, при отделении пластовой воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды. Та часть эмульсии, которая улавливается в ловушках, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах, образуя так называемые «амбарные» нефти, которые не находят рационального применения или утилизации. При большом содержании механических примесей усиливается износ труб и образование отложений в нефтеаппаратах, что приводит к снижению коэффициента теплопередачи и производительности установок.

Еще более вредное воздействие, чем вода и механические примеси, оказывают на работу установок промысловой подготовки и переработки нефти хлористые соли, содержащиеся в нефти. Хлориды, в особенности кальция и магния, гидролизуются с образованием соляной кислоты даже при низких температурах. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Особенно интенсивно разъедается продуктами гидролиза хлоридов конденсационно-холодильная аппаратура перегонных установок. Кроме того, соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах – мазуте, гудроне и коксе, ухудшают их качество.

При переработке сернистых и высокосернистых нефтей, в результате разложения сернистых соединений, образуется сероводород, который в сочетании с хлористым водородом является причиной наиболее сильной коррозии нефтеаппаратуры:



Хлористое железо переходит в водный раствор, а выделяющийся сероводород вновь реагирует с железом.

Таким образом, при совместном присутствии в нефтях хлоридов металлов и сероводорода во влажной среде происходит взаимно инициируемая цепная реакция разъедания металла. При отсутствии или малом содержании в нефтях хлористых солей интенсивность коррозии значительно ниже, поскольку образующаяся защитная пленка

из сульфида железа частично предохраняет металл от дальнейшей коррозии.

В соответствии с ГОСТ 9965-76 нефти, поставляемые с промыслов на НПЗ, по содержанию хлористых солей и воды делятся на следующие три группы:

	I	II	III
Содержание воды, % масс.	0,5	1,0	1,0
Содержание хлористых солей, мг/л	до 100	100–130	300–900
Содержание механических примесей, % масс., менее	0,05	0,05	0,05

Подготовленная на промыслах нефть далее на НПЗ подвергается вторичной более глубокой очистке до содержания солей менее 5 мг/л и воды менее 0,1 % масс.

На нефтепромыслах эксплуатируются различные системы сбора и подготовки нефти. На смену негерметизированным схемам, эксплуатация которых была связана с потерями газа и легких фракций нефти, пришли экологически более безопасные герметизированные системы сбора, очистки и хранения. Сырая нефть из группы скважин поступает в трапы-газосепараторы, где за счет последовательного снижения давления попутный газ отделяется от жидкости (нефть и вода), затем частично освобождается от увлеченного конденсата в промежуточных приемниках и направляется на газоперерабатывающий завод (или закачивается в скважины для поддержания в них пластового давления). После трапов-газосепараторов в нефтях остаются еще растворенные газы в количестве до 4 % масс. В трапах-газосепараторах одновременно с отделением газа происходит и отстой сырой нефти от механических примесей и основной массы промышленной воды, поэтому эти аппараты называют также отстойниками. Далее нефть из газосепараторов поступает в отстойные резервуары, из которых она направляется на установку подготовки нефти (УПН), включающую процессы ее обезвоживания, обессоливания и стабилизации.

В основе процесса обезвоживания лежит разрушение (дестабилизация) нефтяных эмульсий, образовавшихся в результате контакта нефти с водой, закачиваемой в пласт через нагнетательные скважины. При обессоливании обезвоженную нефть смешивают с пресной водой, создавая искусственную эмульсию (но с низкой солено-

стью), которую затем разрушают. Вода очищается на установке и снова закачивается в пласт для поддержания пластового давления и вытеснения нефти.

Стабилизация нефти осуществляется на промыслах с целью сокращения потерь от испарения при транспортировке ее до НПЗ. Кроме того, присутствие в нефтях газов способствует образованию в трубопроводах газовых пробок, которые затрудняют перекачивание.

Для стабилизации промысловой нефти с малым содержанием растворенных газов применяют одноколонные установки. Двухколонные установки используют для стабилизации нефтей с высоким содержанием газов (более 1,5% масс.), где вторая колонна служит для стабилизации газового бензина.

Принципиальная технологическая схема двухколонной установки стабилизации нефти приведена на рис.5.1 (без насосов и подробной схемы теплообмена потоков).

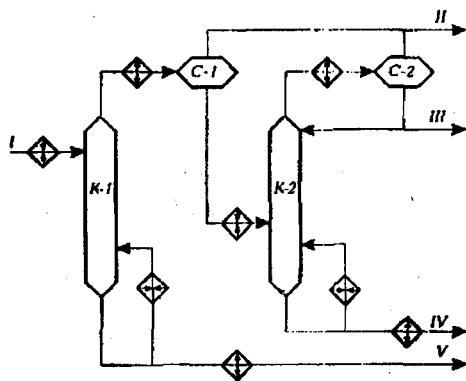


Рис. 5.1. Принципиальная схема установки стабилизации нефти: I – нестабильная нефть; II – сухой газ; III – сжиженный газ; IV – газовый бензин; V – стабильная нефть

нагретой в печи. Стабильная нефть, выводимая с низа K-1 после охлаждения в теплообменнике и холодильнике, поступает в резервуары и далее транспортируется на НПЗ. Легкие фракции нефти, выводимые с верха K-1, охлаждаются в конденсаторе-холодильнике и поступают в газосепаратор C-1, где сверху выводится сухой газ, состоящий из метана и этана, а снизу – сконденсированный бензин,

Нестабильная нефть из промысловых резервуаров после нагрева в теплообменнике и пароподогревателе до температуры около 60°C подается на верхнюю тарелку первой стабилизационной колонны K-1. В K-1 поддерживается избыточное давление от 0,2 до 0,4 МПа с целью создания лучших условий для конденсации паров бензина водой или воздухом. Температура низа K-1 поддерживается в пределах 130–150°C циркулирующей части стабильной нефти,

который после нагрева в теплообменнике направляется в колонну К-2 для стабилизации. Давление в К-2 поддерживается в пределах 1,3–1,5 МПа (то есть выше, чем в К-1, поскольку здесь требуется конденсировать не бензин, а жирный газ, состоящий в основном из пропана и части бутана). Температура низа К-2 регулируется в пределах 130 – 160°С рециркуляцией части стабилизированного бензина через паровой кипятильник. Требуемая температура верха К-2 (40–50°С) обеспечивается подачей части сжиженного газа в виде холодного орошения колонны. С верха К-2 выводится газ, тяжелая часть которого (пропан и бутан) конденсируется в конденсаторе-холодильнике и отделяется в газосепараторе С-2 от несконденсировавшейся сухой части. Конденсат – сжиженный газ – выводится с установки и транспортируется на ГПЗ. Стабильный бензин, выводимый с низа К-2, смешивается со стабилизированной нефтью и направляется на НПЗ.

5.1.2. Обессоливание нефтей на НПЗ

В связи с продолжающимся укрупнением и комбинированием технологических установок и широким применением каталитических процессов требования к содержанию хлоридов металлов в нефтях, поступающих на переработку, неуклонно повышаются. При снижении содержания хлоридов до 5 мг/л из нефти почти полностью удаляются такие металлы, как железо, кальций, магний, натрий и соединения мышьяка, а содержание ванадия снижается более чем в 2 раза, что исключительно важно с точки зрения качества реактивных и газотурбинных топлив, нефтяных коксов и других нефтепродуктов. На НПЗ США еще с 60-х гг. обеспечивается глубокое обессоливание нефти до содержания хлоридов менее 1 мг/л и тем самым достигается бесперебойная работа установок прямой перегонки нефти в течение двух и более лет. На современных отечественных НПЗ считается вполне достаточным обессоливание нефтей до содержания хлоридов 3–5 мг/л и воды до 0,1 % масс.

Чистая нефть, не содержащая неуглеводородных примесей, особенно солей металлов, и пресная вода взаимно нерастворимы, и при отстаивании эта смесь легко расслаивается. Однако при наличии в нефти таких примесей система нефть–вода образует трудноразделимую нефтяную эмульсию.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух взаимно мало- или нерастворимых жидкостей, в которых одна диспергирована в другой в виде мельчайших капель (глобул). Жидкость, в которой распределены глобулы, является дисперсионной средой, а диспергированная жидкость – дисперсной фазой.

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

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями на границе раздела фаз дисперсной системы, прежде всего поверхностным натяжением – силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Известно, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают способностью понижать поверхностное натяжение. Это свойство обуславливается тем, что добавленное ПАВ избирательно растворяется в одной из фаз дисперсной системы, концентрируется и образует адсорбционный слой – пленку ПАВ на границе раздела фаз. Снижение поверхностного натяжения способствует увеличению дисперсности дисперсной фазы, а образование адсорбционного слоя – своеобразного панциря на поверхности глобул – препятствует их коалесценции при отстаивании.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами; вещества, разрушающие поверхностную адсорбционную пленку стойких эмульсий – деэмульгаторами.

Эмульгаторами обычно являются полярные вещества нефти, такие, как смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, а также различные органические примеси. Установлено, что в образовании стойких эмульсий принимают участие также различные твердые углеводороды – парафины и церезины нефтей. Тип образующейся эмульсии в значительной степени зависит от свойств эмульгатора: эмульгаторы, обладающие гидрофобными свойствами, образуют эмульсию типа В/Н, то есть гидрофобную, а эмульгаторы гидрофильные – гидрофильную эмульсию типа Н/В. Следовательно, эмульгаторы способствуют образованию эмульсии того же типа, что и тип эмульгатора. В промышленной практике чаще всего образуется гидрофобная эмульсия, так как эмульгаторами в этом случае являются растворимые в нефти смолисто-асфальтеновые вещества, соли органических кислот, а также тонкоизмельченные частицы глины, окислов металлов и др. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности раздела нефть–вода, попадают в поверхностный

слой со стороны нефти и создают прочную оболочку вокруг частиц воды. Наоборот, хорошо растворимые в воде и хуже в углеводородах гидрофильные эмульгаторы типа щелочных металлов нефтяных кислот (продукт реакции при щелочной очистке) адсорбируются в поверхностном слое со стороны водной фазы, обволакивают капельки нефти и таким образом способствуют образованию гидрофильной нефтяной эмульсии. При наличии эмульгаторов обоих типов возможно обращение эмульсий, то есть переход из одного типа в другой. Этим явлением пользуются иногда при разрушении эмульсий.

Разрушение нефтяных эмульсий применением деэмульгаторов, представляющих собой синтетические ПАВ, обладающих по сравнению с содержащимися в нефтях природными эмульгаторами более высокой поверхностной активностью, может быть результатом:

- 1) адсорбционного вытеснения с поверхности глобул воды эмульгатора, стабилизирующего эмульсию;
- 2) образования нестабильных эмульсий противоположного типа;
- 3) химического растворения адсорбционной пленки.

В результате на поверхности глобул воды образуется гидрофильный адсорбционный слой со слабой структурно-механической прочностью, то есть происходит дестабилизация водонефтяной эмульсии. Образовавшиеся из стойких нестойкие эмульсии затем легко коалесцируют в крупные глобулы воды и осаждаются из дисперсионной среды (нефти). Именно стадия дестабилизации является лимитирующей суммарный процесс обезвоживания и обессоливания нефти. Она состоит, в свою очередь, из двух этапов: а) доставки деэмульгатора на поверхность эмульсии, то есть транспортной стадии, являющейся диффузионным процессом; б) разрушения бронирующей оболочки, образованной эмульгатором нефти, или кинетической стадии.

На установках обезвоживания и обессоливания нефти широко применяются водорастворимые, водонефтерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Последние более предпочтительны, поскольку:

- они легко смешиваются (даже при слабом перемешивании) с нефтью, в меньшей степени вымываются водой и не загрязняют сточные воды;
- их расход практически не зависит от обводненности нефти;
- оставаясь в нефти, предупреждают образование стойких эмульсий и их «старение»;
- обладают ингибирующими коррозию металлов свойствами;

– являются легкоподвижными жидкостями с низкой температурой застывания и могут применяться без растворителя, удобны для транспортирования и дозировки.

В качестве растворителей нефтерастворимого деэмульгатора применяются низкомолекулярные спирты (метиловый, изопропиловый и др.), ароматические углеводороды и их смеси, в различных соотношениях.

Водорастворимые деэмульгаторы применяют в виде 1–2%-ных водных растворов. Они частично вымываются дренажной водой, что увеличивает их расход на обессоливание.

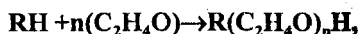
К современным деэмульгаторам предъявляются следующие основные требования:

– они должны обладать максимально высокой деэмульгирующей активностью, быть биологически легко разлагаемы (если водорастворимые), нетоксичными, дешевыми, доступными;

– не должны обладать бактерицидной активностью (от которой зависит эффективность биологической очистки сточных вод) и корродировать металлы.

Этим требованиям более полно удовлетворяют и потому нашли преобладающее применение неионогенные деэмульгаторы. Они почти полностью вытеснили ранее широко применявшиеся ионоактивные (в основном анионоактивные) деэмульгаторы, такие, как отечественные НЧК. Их расход на установках обессоливания нефти составлял десятки кг/т. К тому же они биологически не разлагаются, и применение их приводило к значительным загрязнениям водоемов. Неионогенные ПАВ в водных растворах не распадаются на ионы. Их получают присоединением окиси алкилена (этилена или пропилена) к органическим соединениям с подвижным атомом водорода, то есть содержащим различные функциональные группы, такие как карбоксильная, гидроксильная, аминная, амидная и др. В качестве таковых соединений наибольшее применение нашли органические кислоты, спирты, фенолы, сложные эфиры, амины и амиды кислот.

Если обозначить органическое вещество, содержащее функциональную группу с подвижным водородным атомом как RH , то реакцию оксиэтилирования можно представить как



где n – число группы окиси этилена.

Эта реакция легко протекает при 140 – 200 °С в присутствии небольшого количества (до 2 %) щелочного катализатора.

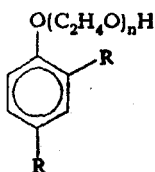
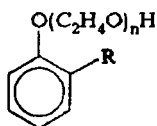
Для получения ПАВ, обладающего наибольшей деэмульгирующей активностью, необходимо достичь оптимального соотношения числа гидрофильных, то есть полиоксиэтиленовой цепи, и гидрофобных групп. При удлинении оксиэтиленовой цепи растворимость ПАВ в воде увеличивается.

Гидрофобные свойства ПАВ регулируют присоединением к нему полиоксипропиленовой цепи. При удлинении ее растворимость ПАВ в воде снижается, и при молекулярной массе более 1000 оно практически в воде не растворяется.

Изменяя при синтезе неионогенных ПАВ число группы окиси этилена (n) и окиси пропилена (m) в виде блоксополимеров, можно широко регулировать соотношение между гидрофобной и гидрофильной частями деэмульгатора и тем самым их свойства. Используя в качестве исходных веществ органические соединения с разными функциональными группами, можно получить блоксополимеры с двумя блоками типа $A_m B_n$, тремя – типа $B_n A_m B_n$ или $A_m B_n A_m$, четырьмя и более блоками, где А и В – соответственно гидрофобный и гидрофильный блоки. Промышленные деэмульгаторы являются обычно не индивидуальными веществами, а смесью полимеров разной молекулярной массы, то есть полимолекулярными. В качестве промышленных неионогенных деэмульгаторов в нашей стране и за рубежом используются следующие оксиалкенилированные органические соединения.

Оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК). Для синтеза ОЖК используется кубовый остаток синтетических жирных кислот (СЖК) с числом углеродных атомов более 20 ($C_n > 20$) или 25 ($C_n > 25$). Деэмульгирующая активность и физические свойства (температура застывания, вязкость, плотность и др.) образцов ОЖК зависят от числа групп ОЭ (в пределах 14–25 на одну молекулу ОЖК), вязкость и температура застывания ПАВ снижаются, а плотность и деэмульгирующая его способность повышаются. Среди ОЖК более эффективен деэмульгатор, синтезированный из кислот $> C_{25}$, с содержанием окиси этилена 65–67% (не уступает по эффективности диссольвану 4411).

Оксиэтилированные алкилфенолы (ОП–10). Представляют собой продукты оксиэтилирования моно- и диалкилфенолов:



где R – алкильный остаток, содержащий 9– 10 атомов углерода, $n=10-12$.

По сравнению с ОЖК деэмульгатор ОП-10 менее универсален и применяется для деэмульгирования ограниченного числа нефтей.

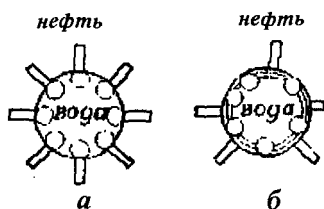


Рис. 5.2. Расположение молекул ПАВ на границе раздела фаз нефть-вода: а – обычный ПАВ; б – ПАВ из блоксополимеров; О – гидрофильная часть ПАВ; □ – гидрофобная часть ПАВ

Отечественные блоксополимеры полиоксиалкиленов являются наиболее эффективными и универсальными деэмульгаторами. Высокая их деэмульгирующая эффективность обуславливается, по-видимому, тем, что гидрофобная часть (оксипропиленовая цепь) ПАВ направлена не в глубь нефтяной фазы, как у обычных деэмульгаторов типа ОЖК, а частично распространено вдоль межфазной поверхности эмульсии (рис. 5.2). Именно этим объясняется очень малый расход деэмульгаторов из блоксополимеров в процессах обезвоживания и обессоливания нефтей (10 – 30 г/т). В нашей стране для промышленного применения рекомендованы следующие типы блоксополимеров: 186 и 305 – на основе пропиленгликоля; 157, 385 – на основе этилендиамина (дипроксамин 157); 116 и 226 – на основе синтетических жирных кислот и 145 и 295 – на основе двухатомных фенолов. Деэмульгирующая активность и физико-химические свойства блоксополимеров оксиалкиленов существенно зависят от величины и соотношения гидрофильных и гидрофобных частей молекулы, а также от состава и строения исходных веществ. Так, расположение оксипропиленовых групп на концах молекулы делает ПАВ более гидрофобными, с более низкой температурой застывания, по сравнению с ПАВ такого состава и молекулярной массы, но с расположением оксипропиленовых групп в центре молекулы.

Синтезировано у нас и за рубежом большое число высокоэффективных деэмульгаторов. Из деэмульгаторов ФРГ, применяемых в нашей стране, высокой деэмульгирующей активностью обладают диссольваны 4400, 4411, 4422 и 4433, представляющие собой 65 %-ные растворы ПАВ в воде или метиловом спирте с молекулярной массой 2500 – 3000, которые синтезированы на основе алкиленгликолей, а также сепарол, бескол, прохалит и др. Характерно, что деэмульгаторы американских и английских фирм «Петролит», «Третолит» и других в

большинстве случаев плохо растворимы в воде, по эффективности близки к диссолювану и применяются в виде растворов в ароматических углеводородах, выкипающих в пределах 160 – 240°С. Высокой деэмульгирующей активностью обладают деэмульгаторы Голландии, Франции, Италии, Японии и др.

Промышленный процесс обезвоживания и обессоливания нефтей осуществляется на установках ЭЛОУ, который основан на применении методов не только химической, но и электрической, тепловой и механической обработок нефтяных эмульсий, направленных на разрушение сольватной оболочки и снижение структурно-механической прочности эмульсий, создание более благоприятных условий для коалесценции и укрупнения капель и ускорения процессов осаждения крупных глобул воды. В отдельности перечисленные выше методы обработки эмульсий не позволяют обеспечить требуемую глубину обезвоживания и обессоливания.

Электрообработка эмульсий заключается в пропускании нефти через электрическое поле, преимущественно переменное промышленной частоты и высокого напряжения (15 – 44 кВ.). В результате индукции электрического поля диспергированные капли воды поляризуются, деформируются (вытягиваются) с разрушением защитных пленок, и при частой смене полярности электродов (50 раз в секунду) увеличивается вероятность их столкновения и укрупнения, и в итоге возрастает скорость осаждения глобул с образованием отдельной фазы. По мере увеличения глубины обезвоживания расстояния между оставшимися каплями увеличиваются и коалесценция замедляется. Поэтому конечное содержание воды в нефти, обработанной в электрическом поле переменного тока, колеблется от следов до 0,1 %. Коалесценцию оставшихся капель воды можно усилить повышением напряженности электрического поля до определенного предела. При дальнейшем повышении напряженности поля ускоряются нежелательные процессы электрического диспергирования капель и коалесценция снова замедляется. Поэтому применительно к конкретному типу эмульсий целесообразно подбирать оптимальные размеры электродов и расстояния между ними. Количество оставшихся в нефтях солей зависит как от содержания остаточной воды, так и от ее засоленности. Поэтому с целью достижения глубокого обессоливания осуществляют промывку солей подачей в нефть оптимального количества промывной (пресной) воды. При чрезмерном увеличении количества промывной воды растут затраты на обессоливание

нефти и количество образующихся стоков. В этой связи с целью экономии пресной воды на ЭЛОУ многих НПЗ успешно применяют двухступенчатые схемы с противоточной подачей промывной воды.

Тепловая обработка эмульсий заключается в подогреве до оптимальной для данной нефти температуры (60–150 °С) в зависимости от ее плотности, вязкостно-температурной характеристики, типа эмульсии и давления в электродегидраторе или отстойнике термохимического обезвоживания. Повышение температуры до определенного предела способствует интенсификации всех стадий процесса деэмульгирования: во-первых, дестабилизации эмульсий в результате повышения растворимости природных эмульгаторов в нефти и расплавления бронирующих кристаллов парафинов и асфальтенов и, во-вторых, возрастанию скорости осаждения капель воды в результате снижения вязкости и плотности нефти, тем самым уменьшению требуемого расхода деэмульгатора.

Обычно как оптимальную в дегидраторах подбирают такую температуру, при которой вязкость нефти составляет 2 – 4 сСт. Многие нефти достаточно хорошо обессоливаются при 70 – 90°С. При повышении температуры нагрева нефти приходится одновременно повышать и давление, чтобы поддерживать жидкофазное состояние системы и уменьшить потери нефти и пожароопасность. Однако повышение давления вызывает необходимость увеличения толщины стенок аппаратов. Современные модели электродегидраторов рассчитаны на давление до 1,8 МПа.

На технико-экономические показатели ЭЛОУ влияют также интенсивность и продолжительность перемешивания эмульсионной нефти с раствором деэмульгаторов. Так, для деэмульгаторов с малой поверхностной активностью, особенно когда они плохо растворимы в нефти, требуется более интенсивное и продолжительное перемешивание, но не настолько, чтобы образовалась высокодисперсная система, которая плохо осаждается. Обычно перемешивание нефти с деэмульгатором осуществляют в сырьевом центробежном насосе. Однако лучше иметь такие специальные смесительные устройства, как диафрагмы, клапаны, вращающиеся роторы и т.д. Целесообразно также иметь на ЭЛОУ дозирочные насосы малой производительности.

Основным аппаратом ЭЛОУ является электродегидратор, где, кроме электрообработки нефтяной эмульсии, осуществляется и отстой (осаждение) деэмульгированной нефти, т.е. он является одно-

временно отстойником. Среди применяемых в промышленных и заводских ЭЛОУ различных конструкций (вертикальных, шаровых и горизонтальных) более эффективными оказались горизонтальные электродегидраторы. По сравнению с использовавшимися ранее вертикальными и шаровыми горизонтальные электродегидраторы обладают следующими достоинствами (табл.5.1):

Таблица 5.1

Характеристика отечественных электродегидраторов

Геометрические размеры и основные показатели	Тип электродегидратора		
	вертикальный	шаровой	горизонтальный
Объем V, м ³	30	600	160
Диаметр D, м	3	10,5	3,4
Длина L или высота H, м	4,3	-	17,6
Площадь горизонтального сечения S, м ²	7	86	60
Удельная площадь горизонтального сечения S/V м ² /м ³	0,23	0,13	0,4
Линейная скорость движения нефти V/S, м/с	4,3	7	2,7
Удельная производительность G/V, м ³ (м ³ /ч)	0,5 - 1,0	0,5 - 1,0	1,5 - 3,0
Производительность, м ³ /ч	15 - 30	300 - 600	240 - 480
Расчетное давление, МПа	0,4 - 0,6	0,6 - 0,7	1 или 1,8
Расчетная температура, °С	90	100	160
Масса с электродами, т	--	100	37

– более благоприятными условиями для осаждения капель воды, которые можно оценить удельной площадью горизонтального сечения (зеркала отстоя) и линейной скоростью движения нефти;

– примерно в 3 раза большей удельной производительностью при приблизительно в 1,5 раза меньшей удельной массе и стоимости аппарата;

– простотой конструкции, меньшим количеством электрооборудования при большей площади электродов, удобством монтажа, обслуживания и ремонта;

– способностью работать при повышенных давлениях и температурах.

Технико-экономические показатели ЭЛОУ значительно улучшаются при применении более высокопроизводительных электродегидраторов за счет уменьшения количества теплообменников, сырьевых насосов, резервуаров, приборов КИП и А и т.д. (экономический эффект от укрупнения) и при комбинировании с установками прямой перегонки нефти за счет снижения капитальных и энергозатрат, увеличения производительности труда и т.д. (эффект от комбинирования). Так, комбинированный с установкой первичной перегонки нефти (АВТ) ЭЛОУ с горизонтальными электродегидраторами типа 2ЭГ-160, по сравнению с отдельно стоящей ЭЛОУ с шаровыми, при одинаковой производительности (6 млн т/г) имеет примерно в 1,5 раза меньшие капитальные затраты, эксплуатационные расходы и себестоимость обессоливания. В последние годы за рубежом и в нашей стране новые АВТ или комбинированные установки (типа ЛК-бу) строятся только с встроенными горизонтальными электродегидраторами высокой единичной мощности. В настоящее время разработан и внедряется горизонтальный электродегидратор объемом 200 м^3 типа 2ЭГ-200 производительностью $\approx 560 \text{ м}^3/\text{ч}$ ($D = 3,4 \text{ м}$ и $L = 23,5 \text{ м}$) и разрабатывается перспективная его модель с объемом 450 м^3 с улучшенной конструкцией электродов. Одновременно с укрупнением единичных мощностей происходило непрерывное совершенствование конструкции электродегидраторов и их отдельных узлов, заключающееся в улучшении интенсивности перемешивания нефти с деэмульгатором и водой, снижении гидравлического сопротивления, оптимизации места ввода нефти и гидродинамической обстановки, организации двойного или тройного ввода нефти и т.д.

Принципиальная технологическая схема установки (секции) электрообессоливания нефти приведена на рис. 5.3. Смесь сырой нефти, деэмульгатора и содово-щелочного раствора (последний вводится для подавления сероводородной коррозии) нагревается в теплообменниках (в отдельно стоящем ЭЛОУ

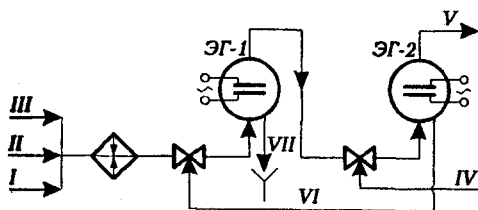


Рис. 5.3. Принципиальная схема установки (секции) электрообессоливания нефти: I — сырая нефть; II — деэмульгатор; III — содово-щелочной раствор; IV — свежая вода; VI — вода из электродегидратора 2-й ступени (ЭГ-2); VII — соленая вода из ЭГ-1

дополнительно в пароподогревателе) до оптимальной температуры, смешивается в инжекторном смесителе промывной водой из электродегидратора второй ступени и подается в два последовательно работающих электродегидратора ЭГ-1 и ЭГ-2. На входе в ЭГ-2 в поток частично обессоленной нефти подается свежая вода (речная, оборотная или паровой конденсат) в количестве 5–10 % масс. на нефть. Электродегидратор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, внутри которого посередине горизонтально друг другу на расстоянии 25–40 см установлены 3 пары электродов, между которыми поддерживается напряжение 32–33 кВ. Ввод сырья в ЭГ и вывод из него осуществляются через расположенные в нижней и верхней частях аппарата трубчатые перфорированные распределители (маточки), обеспечивающие равномерное распределение восходящего потока нефти. В нижней части ЭГ между распределителем и электродами поддерживается определенный уровень воды, содержащей деэмульгатор, где происходит термохимическая обработка эмульсии и отделение наиболее крупных капель воды. В зоне между зеркалом воды и плоскостью нижнего электрода нефтяная эмульсия подвергается воздействию слабого электрического поля, а в зоне между электродами – воздействию электрического поля высокого напряжения. После охлаждения в теплообменниках обессоленная и обезвоженная нефть отводится в резервуары подготовленной нефти, а на секции ЭЛОУ комбинированных установок она без охлаждения подается на установки первичной перегонки нефти.

5.1.3. Подготовка горючих газов к переработке

Под горючими газами обычно подразумевают смеси газообразных горючих веществ: низкомолекулярных углеводородов (алканов и алкенов C_1-C_4), водорода, окиси углерода и сероводорода, разбавленных такими негорючими газами, как диоксид углерода, азот, аргон, гелий и пары воды.

Горючие газы принято подразделять (классифицировать) в зависимости от происхождения на следующие группы:

- 1) природные (сухие), состоящие преимущественно из метана, добываемые из чисто газовых месторождений;
- 2) нефтяные (жирные), состоящие из метана и его низкомолекулярных гомологов (C_1-C_3), добываемые попутно с нефтью;

3) газоконденсатные, по составу аналогичные нефтяным, добываемые из газоконденсатных месторождений;

4) искусственные, к которым относятся:

– нефтезаводские, получаемые при переработке нефти;

– газы переработки твердых топлив (коксовый, генераторный, доменный и др.).

По содержанию серосодержащих компонентов горючие газы делятся на:

– слабосернистые с содержанием сероводорода и тиоловой серы менее 20 и 36 мг/м³ соответственно (то есть ниже допустимых норм по отраслевому стандарту ОСТ 51.40-83 «Газы горючие природные, подаваемые в магистральные газопроводы»), которые не подвергаются специальной сероочистке;

– сернистые (условно подразделяемые на малосернистые, сернистые и высокосернистые), содержащие сероводород и тиоловую серу более 20 и 36 мг/м³ соответственно, подлежащие обязательной очистке от сернистых соединений и переработке последних в газовую серу (только при переработке малосернистых газов допускается сжигание газов регенерации на факелах).

Сероводород и диоксид углерода являются кислыми коррозионно-агрессивными компонентами горючих газов, которые во влажной среде способствуют внутренней коррозии труб и оборудования и приводят к ухудшению топливных качеств газа. Поэтому эти примеси следует удалять перед транспортировкой и переработкой горючих газов.

Влага, содержащаяся в газе, вызывает различные осложнения в работе газовой аппаратуры. Пары воды в условиях промышленной подготовки и при транспортировании способны конденсироваться и, что особенно опасно, образовывать твердые кристаллогидраты, которые приводят к возникновению аварийных ситуаций. По этой причине горючие природные газы подлежат, кроме очистки от кислых компонентов, обязательной осушке до допустимых норм (табл.5.2). На практике о влагосодержании горючих газов судят по их точке росы, понимая под этим термином температуру, ниже которой водяной пар конденсируется (выпадает в виде «росы»).

В табл.5.3 приведен состав природных горючих газов некоторых газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений бывшего СССР.

Таблица 5.2
Требования к качеству природных горючих газов,
подаваемых в магистральные газопроводы (ОСТ 51.40.-83)

Показатель	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	I*	II*	I	II
Точка росы газа, °С, не выше:				
по влаге	0	-5	-10	-20
по углеводородам	0	0	-5	-10
Содержание, г/м³, не более:				
механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003
сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
тиоловой серы	0,036	0,036	0,036	0,036
Объемная доля кислорода, %, не более	1	1	1	1

* I – с 01.05. по 30.09; II – с 01.10 по 30.04.

Таблица 5.3
Примерный состав газа некоторых газовых,
газоконденсатных и нефтяных месторождений бывшего СССР, % об.

Месторождения	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ и >	CO ₂	H ₂ S	N ₂
Газовое								
Уренгойское	96,00	0,09	0,01	0,00	0,01	0,49	-	3,40
Медвежье	99,20	0,08	0,01	0,07	0,02	0,06	-	0,57
Ямбургское	95,20	0,04	0,01	0,00	0,01	0,30	-	4,00
Ставропольское	98,80	0,30	0,20	0,10	-	0,20	-	0,40
Газлинское	92,70	3,20	0,90	0,47	0,13	0,10	-	2,50
Газоконденсатное								
Астраханское	54,15	5,54	1,68	0,93	1,57	21,55	12,60	1,98
Оренбургское	81,70	4,50	1,80	1,00	3,55	2,35	4,00	1,10
Карачаганакское	75,31	5,45	2,62	1,37	5,98	4,79	3,69	0,79
Вуктыльское	75,00	9,00	3,90	1,80	5,20	0,10	-	5,00
Шатлыкское	95,70	1,70	0,23	0,04	0,02	1,24	-	1,40
Нефтяное								
Ромашкинское	39,00	20,00	18,50	6,20	4,70	0,10	-	11,50
Туймазинское	41,00	21,00	17,40	6,80	4,60	0,10	2,00	7,10
Ишимбайское	42,40	12,00	20,50	7,20	3,10	1,00	2,80	11,00
Шкаповское	47,00	14,10	27,20	9,50	5,20	-	-	-
Жирновское	82,00	6,00	3,00	3,50	1,00	5,00	-	1,50
Мухановское	30,10	20,20	23,60	10,60	4,80	1,50	2,40	6,80
Небит-Дагское	85,70	4,00	3,50	2,00	1,40	2,09	0,01	1,30

Осушка горючих газов. В газовой промышленности для осушки природных газов наиболее широко используют абсорбционный процесс с применением преимущественно в качестве абсорбента высококонцентрированных растворов гликолей – диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ). В последнее время применяют также пропиленгликоль (ПГ). По таким показателям, как летучесть, следовательно, и расход абсорбента, осушительная способность, склонность к пенообразованию, устойчивость к

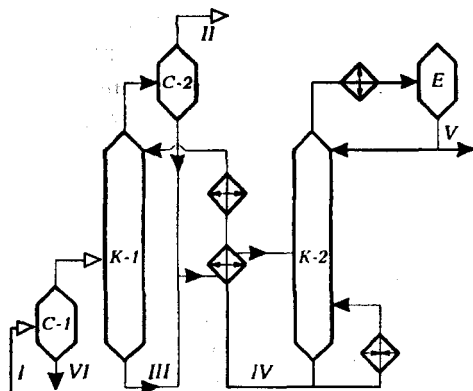


Рис. 5.4. Принципиальная схема установки осушки природного газа гликолями: I – сырой газ; II – осушенный газ; III – насыщенный гликоль; IV – регенерированный гликоль; V – конденсат воды; VI – конденсат углеводородов и воды; K-1 – абсорбер; K-2 – десорбер; C-1 и C-2 – сепараторы-каплеотбойники; E – емкость-сборник конденсата

окислению и термическому разложению, коррозионная активность и некоторым другим, ДЭГ и ТЭГ более предпочтительны и потому находят в абсорбционных процессах осушки газов преимущественное применение по сравнению с моноэтиленгликолем. Процесс осушки газов включает 2 стадии: абсорбцию и десорбцию влаги и осуществляется соответственно в двух аппаратах колонного типа с тарелками (или насадками) – абсорбере и десорбере. Абсорбция проводится при температуре около 20°C и повышенном давлении – 2 – 6 МПа, а десорбция – при пониженном давлении и повышенной температуре 160–190°C. Принципиальная схема установки осушки газов гликолями представлена на рис. 5.4.

Очистка горючих газов от сероводорода и диоксида углерода. Для очистки горючих газов от кислых компонентов или одного из них промышленное применение в настоящее время нашли следующие основные процессы:

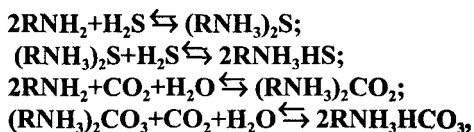
– абсорбционные, основанные на использовании жидких поглощителей – физических или химических абсорбентов или их смесей (комбинированных абсорбентов);

– адсорбционные, с использованием твердых поглотителей (активированных углей, природных или синтетических цеолитов и др.);

– окислительные, основанные на химическом превращении сернистых соединений (сероводорода и меркаптанов) в элементарную серу (Джаммарко-Ветрокок, Стретфорд процессы) или комбинированном использовании процессов щелочной очистки газов и каталитической окислительной регенерации щелочного раствора (типа Мерокс процесса).

В физических абсорбционных процессах в качестве абсорбентов применяют диметиловый эфир полиэтиленгликоля (селексол-процесс), N-метилпирролидон, пропиленкарбонат (флюор-процесс) трибутилфосфат, ацетон, метанол и др. В качестве химических абсорбентов (хемосорбентов) широко используют амины, щелочь, аммиак, карбонат калия и др. Из комбинированных абсорбционных процессов, использующих в качестве поглотителя смесь физических и химических поглотителей, наиболее широкое практическое распространение получил процесс «Сульфинол» с использованием сульфолана и диизопропаноламина. В отечественной газовой промышленности и нефтепереработке преобладающее применение получили процессы этаноламиновой очистки горючих газов. Из аминов преобладающее применение нашли в нашей стране моноэтаноламин (МЭА), за рубежом – диэтаноламин (ДЭА). Среди аминов МЭА наиболее дешевый и имеет такие преимущества, как высокая реакционная способность, стабильность, высокая поглотительная емкость, легкость регенерации. Однако ДЭА превосходит МЭА по таким показателям, как избирательность, упругость паров, потери от уноса и химических необратимых взаимодействий, энергоемкость стадии регенерации и некоторым другим.

Процесс моноэтаноламиновой очистки газов от H_2S и CO_2 основан на хемосорбционном их взаимодействии с образованием легко разлагаемых при нагревании солей:



где R – группа $OH-CH_2-CH_2-$.

Согласно принципу Ле-Шателье, понижение температуры и повышение давления способствуют протеканию реакций в прямом направлении, а повышение температуры и понижение давления — в обратном направлении. Это положение является определяющим при выборе режимов очистки газа и регенерации насыщенного абсорбента. Обычно стадию абсорбции кислых газов проводят при давлении около 1,5 МПа и температуре 25 – 40°С, а регенерацию – при температуре ≈130°С и давлении 0,15 – 0,2 МПа. Концентрация МЭА составляет 15–20 %.

Этаноламиновая очистка горючих газов ведется на установках (рис. 5.5), состоящих из абсорбера и десорбера колонного типа (оборудованного соответственно ≈20 и 15 тарелками) и вспомогательного оборудования. В низ абсорбера К-1 поступает исходный газ, противотоком контактирует с нисходящим потоком раствора МЭА. С верха К-1 через каплеотбойник уходит очищенный газ, а снизу – насыщенный раствор МЭА, который нагревается в теплообменнике (и пароподогревателе при необходимости) до температуры 80 – 90°С и поступает в верхнюю часть десорбера К-2. Из К-2 сверху уходят H_2S и CO_2 , снизу – регенированный раствор МЭА. Часть этого раствора подогревается в паровом кипятильнике и возвращается в десорбер для подвода тепла, а остальное количество охлаждается в теплообменнике и холодильнике и подается на верх абсорбера. На верх десорбера подается водный конденсат из сепаратора С-2, выводимый с верха К-2 вместе с кислыми газами после конденсации в конденсаторе-холодильнике.

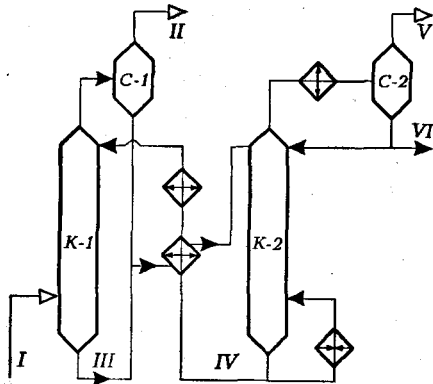


Рис. 5.5. Принципиальная схема установки этаноламиновой очистки горючих газов: I – сырьевой газ; II – очищенный газ; III – насыщенный раствор амина; IV – регенированный раствор; V – кислые газы; VI – водный конденсат; К-1 – абсорбер; К-2 – десорбер; С-1 – каплеотбойник; С-2 – сепаратор

5.2. Теоретические основы процессов перегонки нефти и газов

С основными закономерностями процессов физической переработки нефти и газов, в частности, перегонки и ректификации, а также конструкцией и принципами работы их аппаратов студенты ознакомились в курсе «Процессы и аппараты нефтепереработки». В этой связи ниже будут изложены лишь обобщающие сведения по теоретическим основам процессов, получивших в нефтепереработке наименование первичной (прямой) перегонки (переработки), подразумевая, что продукты этих головных на НПЗ процессов будут подвергаться далее вторичной (физической или химической) переработке с получением товарных нефтепродуктов или их компонентов.

5.2.1. Общие сведения о перегонке и ректификации нефти и газов

Перегонка (дистилляция) – это процесс физического разделения нефти и газов на фракции (компоненты), различающиеся друг от друга и от исходной смеси по температурным пределам (или температуре) кипения. По способу проведения процесса различают простую и сложную перегонку.

Простая перегонка осуществляется постепенным, однократным или многократным испарением.

Перегонка с постепенным испарением состоит в постепенном нагревании нефти от начальной до конечной температуры с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров. Этот способ перегонки нефти и нефтепродуктов в основном применяют в лабораторной практике при определении их фракционного состава.

При однократной перегонке жидкость (нефть) нагревается до заданной температуры, образовавшиеся и достигшие равновесия пары однократно отделяются от жидкой фазы — остатка. Этот способ, по сравнению с перегонкой с постепенным испарением, обеспечивает при одинаковых температуре и давлении большую долю отгона. Это важное его достоинство используют в практике нефтеперегонки для достижения максимального отбора паров при ограниченной температуре нагрева во избежание крекинга нефти.

Перегонка с многократным испарением заключается в последовательном повторении процесса однократной перегонки при более

высоких температурах или низких давлениях по отношению к остатку предыдущего процесса.

Из процессов сложной перегонки различают перегонку с дефлегмацией и перегонку с ректификацией.

При перегонке с дефлегмацией образующиеся пары конденсируют и часть конденсата в виде флегмы подают навстречу потоку пара. В результате однократного контактирования парового и жидкого потоков уходящие из системы пары дополнительно обогащаются низкокипящими компонентами, тем самым несколько повышает четкость разделения смесей.

Перегонка с ректификацией – наиболее распространенный в химической и нефтегазовой технологии массообменный процесс, осуществляемый в аппаратах – ректификационных колоннах – путем многократного противоточного контактирования паров и жидкости. Контактное взаимодействие потоков пара и жидкости может производиться либо непрерывно (в насадочных колоннах) или ступенчато (в тарельчатых ректификационных колоннах). При взаимодействии встречных потоков пара и жидкости на каждой ступени контактирования (тарелке или слое насадки) между ними происходит тепло- и массообмен, обусловленный стремлением системы к состоянию равновесия. В результате каждого контакта компоненты перераспределяются между фазами: пар несколько обогащается низкокипящими, а жидкость – высококипящими компонентами. При достаточно длительном контакте и высокой эффективности контактного устройства пар и жидкость, уходящие из тарелки или слоя насадки, могут достичь состояния равновесия, то есть температуры потоков станут одинаковыми, и при этом их составы будут связаны уравнениями равновесия. Такой контакт жидкости и пара, завершающийся достижением фазового равновесия, принято называть равновесной ступенью, или теоретической тарелкой. Подбирая число контактных ступеней и параметры процесса (температурный режим, давление, соотношение потоков, флегмовое число и др.), можно обеспечить любую требуемую четкость фракционирования нефтяных смесей.

Место ввода в ректификационную колонну нагретого перегоняемого сырья называют питательной секцией (зоной), где осуществляется однократное испарение. Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется концентрационной (укрепляющей), а другая – нижняя

часть, в которой осуществляется ректификация жидкого потока – отгонной, или исчерпывающей секцией.

Различают простые и сложные колонны.

Простые колонны обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: ректификат (дистиллят) – выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток – нижний жидкий продукт ректификации.

Сложные ректификационные колонны разделяют исходную смесь более чем на два продукта. Различают сложные колонны с отбором дополнительных фракций непосредственно из колонны в виде боковых погонов и колонны, у которых дополнительные продукты отбирают из специальных отпарных колонн, именуемых стриппингами. Последний тип колонн нашел широкое применение на установках первичной перегонки нефти.

Для разделения бинарных или многокомпонентных смесей на 2 компонента достаточно одной простой колонны (если не предъявляются сверхвысокие требования к чистоте продукта). Для разделения же многокомпонентных непрерывных или дискретных смесей на более чем 2 компонента (фракции) может применяться одна сложная колонна либо система простых или сложных колонн, соединенных между собой в определенной последовательности прямыми или обратными паровыми или (и) жидкими потоками. Выбор конкретной схемы и рабочих параметров процессов перегонки определяется технико-экономическими и технологическими расчетами с учетом заданных требований по ассортименту и четкости разделения, термостабильности сырья и продуктов, возможности использования доступных и дешевых хладагентов, теплоносителей и т.п.

Четкость погоноразделения – основной показатель эффективности работы ректификационных колонн, характеризует их разделительную способность. Она может быть выражена в случае бинарных смесей концентрацией целевого компонента в продукте. Применительно к ректификации нефтяных смесей она обычно характеризуется групповой чистотой отбираемых фракций, то есть долей компонентов, выкипающих по кривой ИТК до заданной температурной границы деления смеси в отобранных фракциях (дистиллятах или в остатке), а также отбором фракций от потенциала. Как косвенный показатель четкости (чистоты) разделения на практике часто используют такую характеристику, как налегание температур кипения соседних фракций в продукте. В промышленной практике обычно не предъявляют

сверхвысоких требований по отношению к четкости погоноразделения, поскольку для получения сверхчистых компонентов или сверхчистых фракций потребуются соответственно сверхбольшие капитальные и эксплуатационные затраты. В нефтепереработке, например, в качестве критерия достаточно высокой разделительной способности колонн перегонки нефти на топливные фракции считается налегание температур кипения соседних фракций в пределах 10–30°C.

Установлено, что на разделительную способность ректификационных колонн значительное влияние оказывают число контактных ступеней и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо, наряду с другими параметрами ректификационной колонны (давление, температура, место ввода сырья и т.д.), иметь достаточное число тарелок (или высоту насадки) и соответствующее флегмовое и паровое числа.

Флегмовое число (R) характеризует соотношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны и рассчитывается как $R=L/D$, где L и D – количества соответственно флегмы и ректификата.

Паровое число (Π) характеризует соотношение контактирующих потоков пара и жидкости в отгонной секции колонны, рассчитываемое как $\Pi = G/W$, где G и W – количества соответственно паров и кубового продукта.

Число тарелок (N) колонны (или высота насадки) определяется числом теоретических тарелок (N^T), обеспечивающим заданную четкость разделения при принятом флегмовом (и паровом) числе, а также эффективностью контактных устройств (обычно КПД реальных тарелок или удельной высотой насадки, соответствующей 1 теоретической тарелке). Зависимость числа теоретических тарелок от флегмового числа колонны можно выразить в виде графика, как это представлено на рис. 5. 6. Из анализа рис. 5. 6 вытекает следующая закономерность, обуславливающая граничные пределы нормального функционирования ректификационных колонн: заданная четкость разделения смесей может быть обеспечена (достигнута) лишь при одновременном выполнении ограничений по флегмовому числу и числу теоретических тарелок:

$$R_{\min} < R < \infty, \infty > N^T > N^T_{\min}$$

где R_{\min} и N^T_{\min} – минимальные значения соответственно флегмового числа и числа теоретических тарелок.

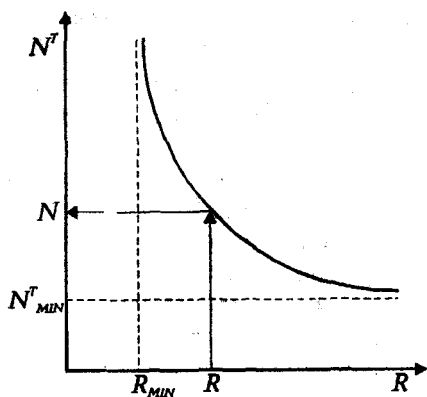


Рис. 5.6. Зависимость числа теоретических тарелок N^T в колонне от флегмового числа R при заданной четкости разделения смеси

минимальной. Очевидно, при увеличении количества орошения будут расти эксплуатационные затраты (связанные с расходом энергии на перекачку, тепла в кипятильнике и холода в конденсаторах), а капитальные затраты вначале будут существенно уменьшаться в результате снижения высоты, затем будут расти из-за увеличения диаметра колонны. Из опыта эксплуатации колонн установлено, что оптимальное значение флегмового числа, соответствующее минимуму общих

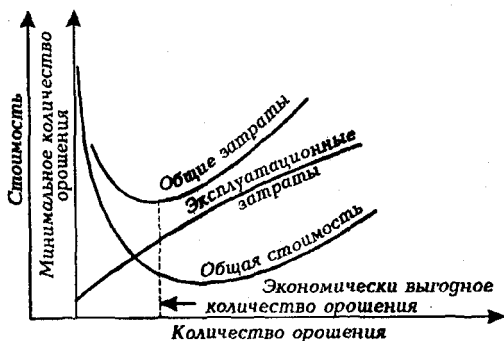


Рис. 5.7. Изменение затрат в зависимости от количества орошения в ректификационной колонне

Любая точка на кривой рис. 5.6 может быть выбрана в качестве рабочей. Это означает, что заданная четкость разделения смеси может быть достигнута бесконечным множеством пар чисел N^T и R . Как следует из рисунка, флегмовое число, следовательно, и количество орошения в колонне изменяется от минимального значения до бесконечно большой величины; при этом необходимое для обеспечения заданной четкости разделения число тарелок будет изменяться соответственно от бесконечно большой величины до некоторой

затрат на ректификацию (рис. 5.7), не намного превышает минимально необходимое $R_{\text{мин}}$:

$$R_{\text{опт}} = \beta R_{\text{мин}},$$

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

Фактическое число тарелок $N_{\text{ф}}$ определяется либо аналитическим расчетом (на ЭВМ с использовани-

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

$$N_{\phi} = N_T / \eta_T$$

В зависимости от конструкции и места расположения в колонне η_T изменяется в пределах 0,3–0,9.

На технико-экономические показатели и четкость погоноразделения ректификационной колонны, кроме ее разделительной способности, в значительной степени влияют физические свойства (молекулярная масса, плотность, температура кипения, летучесть и др.), компонентный состав, число (би- или многокомпонентный) и характер распределения (непрерывный, дискретный) компонентов перегоняемого сырья. В наиболее обобщенной форме разделительные свойства перегоняемого сырья принято выражать коэффициентом относительной летучести (аналогом коэффициенту разделения (селективности) в процессах экстракции).

Коэффициент относительной летучести – отношение летучестей компонентов (фракций) перегоняемого сырья при одинаковых температуре и давлении:

$$\alpha = K_1 / K_2,$$

где K_1 и K_2 – константы фазового равновесия соответственно низко- и высококипящего компонентов (фракций). Поскольку $K_1 > K_2$, то $\alpha > 1$.

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

Относительная летучесть зависит от давления и температуры, при которых находятся компоненты. С увеличением давления и температуры величина α снижается. Вблизи критической области значение коэффициента α приближается к единице.

5.2.2. Особенности нефти как сырья процессов перегонки

Нефть и нефтяные смеси как сырье для ректификации характеризуются рядом специфических свойств, обуславливающих некоторые особенности в технологии их переработки.

1. Нефть и особенно ее высококипящие фракции и остатки характеризуются невысокой термической стабильностью. Для большинства нефтей температура термической стабильности соответствует температурной границе деления примерно между дизельным топливом и мазутом по кривой ИТК, то есть $\approx 350 - 360$ °С. Нагрев нефти до более высоких температур будет сопровождаться ее деструкцией и, следовательно, ухудшением качества отбираемых продуктов перегонки. В этой связи перегонку нефти и ее тяжелых фракций проводят с ограничением по температуре нагрева. В условиях такого ограничения для выделения дополнительных фракций нефти, выкипающих выше предельно допустимой температуры нагрева сырья, возможно использовать практически единственный способ повышения относительной летучести компонентов – перегонку под вакуумом. Так, перегонка мазута при остаточных давлениях в зоне питания вакуумной колонны ≈ 100 и ≈ 20 мм рт. ст. (≈ 133 и 30 гПа) позволяет отобрать газойлевые (масляные) фракции с температурой конца кипения соответственно до 500 и 600 °С. Обычно для повышения четкости разделения при вакуумной (а также и атмосферной) перегонке применяют подачу водяного пара для отпаривания более легких фракций. Следовательно, с позиций термической нестабильности нефти технология ее глубокой перегонки (то есть с отбором фракций до гудрона) должна включать как минимум 2 стадии: атмосферную перегонку до мазута с отбором топливных фракций и перегонку под вакуумом мазута с отбором газойлевых (масляных) фракций и в остатке гудрона.

2. Нефть представляет собой многокомпонентное сырье с непрерывным характером распределения фракционного состава и соответственно летучести компонентов. Расчеты показывают, что значение коэффициента относительной летучести непрерывно (экспоненциально) убывает по мере утяжеления фракций нефти, а также по мере сужения температурного интервала кипения фракций. Эта особенность нефтяного сырья обуславливает определенные ограничения как на четкость погоноразделения, особенно относительно высококипящих фракций, так и по отношению к «узости» фракций. С экономической точки зрения, нецелесообразно требовать от процессов перегонки выделить, например, индивидуальный чистый углеводород или сверхузкие фракции нефти. Поэтому в нефтепереработке довольствуются получением следующих топливных и газойлевых фракций, выкипающих в достаточно широком интервале температур: бензиновые н.к. – 140°C (180°C); керосиновые 140 (180)–

240°C; дизельные 240 – 350°C; вакуумный дистиллят (вакуумный газойль) 350–400°C, 400–450°C и 450–500°C; тяжелый остаток – гудрон >490°C (>500°C). Иногда ограничиваются неглубокой атмосферной перегонкой нефти с получением в остатке мазута >350 °C, используемого в качестве котельного топлива.

3. Высококипящие и остаточные фракции нефти содержат значительное количество гетероорганических смолисто-асфальтеновых соединений и металлов, попадание которых при перегонке в дистилляты резко ухудшает их эксплуатационные характеристики и значительно усложняет последующую их переработку. Это обстоятельство обуславливает необходимость организации четкой сепарации фаз в секции питания атмосферной и особенно вакуумной колонн. Эффективная сепарация фаз в секции питания колонн достигается установкой специальных сепараторов (отбойных тарелок, насадок и т.д.), улавливающих мельчайшие капли (туман, пена, брызги) кубовой жидкости, а также промывкой потока паров стекающей жидкостью в специальной промывной тарелке. Для этого и с целью повышения разделительной способности нижних тарелок сепарационной секции колонны необходимо обеспечить некоторый избыток орошения, называемый избытком однократного испарения, путем незначительного перегрева сырья (но не выше предельно допустимой величины). Доля отгона при однократном испарении в секции питания колонны должна быть на 2 –5 % больше выхода продуктов, отбираемых в виде дистиллята и боковых погоннов.

5.2.3. Способы регулирования температурного режима ректификационных колонн

Нормальная работа ректификационных колонн и требуемое качество продуктов перегонки обеспечиваются путем регулирования теплового режима – отводом тепла в концентрационной и подводом тепла в отгонной секциях колонн, а также нагревом сырья до оптимальной температуры. В промышленных процессах перегонки нефти применяют следующие способы регулирования температурного режима по высоте колонны (рис. 5.8).

Отвод тепла в концентрационной секции путем:

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

Подвод тепла в отгонной секции путем:

а) нагрева остатка ректификации в кипятильнике с паровым пространством;

б) циркуляции части остатка, нагретого в трубчатой печи.

Парциальный конденсатор представляет собой кожухотрубный теплообменный аппарат (см. рис. 5.8,а), установленный го-

ризонально или вертикально на верху колонны. Охлаждающим агентом служит вода, иногда исходное сырье. Поступающие в межтрубное пространство пары частично конденсируются и возвращаются на верхнюю тарелку в виде орошения, а пары ректификата отводятся из конденсатора. Из-за трудности монтажа и обслуживания и значительной коррозии конденсатора этот способ получил ограниченное применение (в малотоннажных установках и при необходимости получать ректификат в виде паров).

Холодное (острое) орошение (см. рис. 5.8,б). Этот способ отвода тепла на верху колонны получил наибольшее распространение в практике нефтепереработки. Паровой поток, уходящий с верха колонны, полностью конденсируется в конденсаторе – холодильнике (водяном или воздушном) и поступает в емкость или сепаратор, откуда часть ректификата насосом подается обратно в ректификационную колонну в качестве холодного испаряющегося орошения, а балансовое его количество отводится как целевой продукт.

Циркуляционное неиспаряющееся орошение (см. рис. 5.8,в). Этот вариант отвода тепла в концентрационной секции колонны в технологии нефтепереработки применяется исключительно широко не

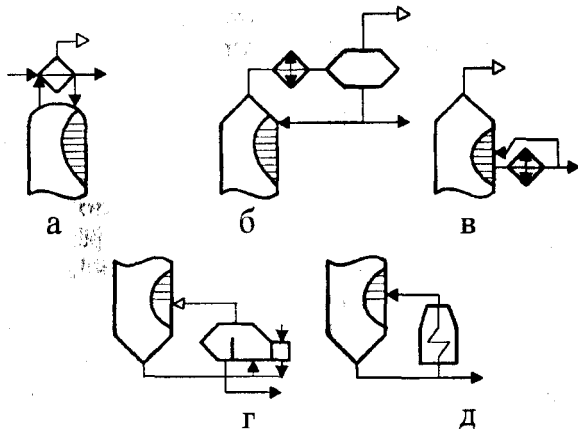


Рис. 5.8. Способы регулирования температурного режима в ректификационной колонне: отводом тепла – парциальным конденсатором (а); испаряющимся холодным (острым) орошением (б); неиспаряющимся циркуляционным орошением (в) и подводом тепла – подогревателем-кипятильником (г); горячей струей (д)

только для регулирования температуры наверху, но и в средних сечениях сложных колонн. Для создания циркуляционного орошения с некоторой тарелки колонны выводят часть флегмы (или бокового дистиллята), охлаждают в теплообменнике, в котором она отдает тепло исходному сырью, после чего насосом возвращают на вышележащую тарелку.

На современных установках перегонки нефти чаще применяют комбинированные схемы орошения. Так, сложная колонна атмосферной перегонки нефти обычно имеет вверху острое орошение и затем по высоте несколько промежуточных циркуляционных орошений. Из промежуточных орошений чаще применяют циркуляционные орошения, располагаемые обычно под отбором бокового погона или использующие отбор бокового погона для создания циркуляционного орошения с подачей последнего в колонну выше точки возврата паров из отпарной секции. В концентрационной секции сложных колонн вакуумной перегонки мазута отвод тепла осуществляется преимущественно посредством циркуляционного орошения.

Использование только одного острого орошения в ректификационных колоннах неэкономично, так как низкопотенциальное тепло верхнего погона малоприспособно для регенерации теплообменом. Кроме того, в этом случае не обеспечивается оптимальное распределение флегмового числа по высоте колонны: как правило, оно значительное на верхних и низкое на нижних тарелках колонны. Соответственно по высоте колонны сверху вниз уменьшаются значения КПД тарелок, а также коэффициента относительной летучести и, следовательно, ухудшается разделительная способность нижних тарелок концентрационной секции колонны, в результате не достигается желаемая четкость разделения. При использовании циркуляционного орошения рационально используется тепло отбираемых дистиллятов для подогрева нефти, выравниваются нагрузки по высоте колонны и тем самым увеличивается производительность колонны и обеспечиваются оптимальные условия работы контактных устройств в концентрационной секции.

При подводе тепла в низ колонны кипятильником (см. рис. 5.8, г) осуществляют дополнительный подогрев кубового продукта в выносном кипятильнике с паровым пространством (рибойлере), где он частично испаряется. Образовавшиеся пары возвращают под нижнюю тарелку колонны. Характерной особенностью этого способа является наличие в кипятильнике постоянного уровня жидкости и

парового пространства над этой жидкостью. По своему разделительному действию кипятильник эквивалентен одной теоретической тарелке. Этот способ подвода тепла в низ колонны наиболее широко применяется на установках фракционирования попутных нефтяных и нефтезаводских газов, при стабилизации и отбензинивании нефтей, стабилизации бензинов прямой перегонки и вторичных процессов нефтепереработки.

При подводе тепла в низ колонны трубчатой печью (рис. 5.8, д) часть кубового продукта прокачивается через трубчатую печь, и подогретая парожидкостная смесь (горячая струя) вновь поступает в низ колонны. Этот способ применяют при необходимости обеспечения сравнительно высокой температуры низа колонны, когда применение обычных теплоносителей (водяной пар и др.) невозможно или нецелесообразно (например, в колоннах отбензинивания нефти).

5.2.4. Выбор давления и температурного режима в ректификационной колонне

При принятых значениях флегмового числа, числа и типа тарелок на экономические показатели процессов перегонки наибольшее влияние оказывают давление и температурный режим в колонне. Оба эти рабочие параметры тесно взаимосвязаны: нельзя оптимизировать, например, только давление без учета требуемого температурного режима и наоборот.

При оптимизации технологических параметров колонн ректификации целесообразно выбрать такие значения давления и температуры, которые:

- 1) обеспечивают состояние разделяемой системы, далекое от критического (иначе нельзя реализовать процесс ректификации), и возможно большее значение коэффициента относительной летучести;
- 2) исключают возможность термодеструктивного разложения сырья и продуктов перегонки или кристаллизации их в аппаратах и коммуникациях;
- 3) позволяют использовать дешевые и доступные хладагенты для конденсации паров ректификата (вода, воздух) и теплоносители для нагрева и испарения кубовой жидкости (например, водяной пар высокого давления), а также уменьшить требуемые поверхности холодильников, конденсаторов, теплообменников и кипятильников;

4) обеспечивают нормальную работу аппаратов и процессов, связанных с колонной ректификации с материальными и тепловыми потоками;

5) обеспечивают оптимальный уровень по удельной производительности, капитальным и эксплуатационным затратам.

По величине давления колонны ректификации, применяемые на промышленных установках перегонки нефтяного сырья, можно подразделить на следующие типы:

а) атмосферные, работающие при давлении несколько выше атмосферного (0,1–0,2 МПа), применяемые при перегонке стабилизированных или отбензиненных нефтей на топливные фракции и мазут;

б) вакуумные (глубоковакуумные), работающие под вакуумом (или глубоком вакууме) при остаточном давлении в зоне питания (≈ 100 и 30 гПа соответственно), предназначенные для фракционирования мазута на вакуумный (глубоковакуумный) газойль или узкие масляные фракции и гудрон;

в) колонны, работающие под повышенным давлением (1–4 МПа), применяемые при стабилизации или отбензинивании нефтей, стабилизации газовых бензинов, бензинов перегонки нефти и вторичных процессов и фракционировании нефтезаводских или попутных нефтяных газов.

Повышение или понижение давления в ректификационной колонне сопровождается, как правило, соответствующим повышением или понижением температурного режима. Так, для получения в качестве ректификата пропана требуемая температура верха колонны при давлениях 0,1 и 1,8 МПа составит соответственно -42 и $+55^\circ\text{C}$. Предпочтительность второго варианта ректификации очевидна, поскольку повышенное давление позволяет использовать для конденсации паров пропана воду, а не специальные хладагенты и дорогостоящие низкотемпературные системы охлаждения. Перегонка, например, под вакуумом позволяет осуществить отбор без заметного разложения фракций нефти, выкипающих при температурах, превышающих температуру нагрева сырья более чем на $100\text{--}150^\circ\text{C}$.

Температурный режим, наряду с давлением, является одним из наиболее значимых параметров процесса, изменением которого регулируется качество продуктов ректификации. Важнейшими точками регулирования являются температуры поступающего сырья и выводимых из колонны продуктов ректификации.

Как показала практика эксплуатации промышленных установок, перегонка нефти при атмосферном давлении осуществляется при температуре в зоне питания ректификационной колонны 320 – 360 °С, а вакуумная перегонка мазута – при температуре на выходе из печи не выше 430 °С.

Расчет температуры нагрева сырья проводится по уравнению

$$\sum_{i=1}^m \frac{x'_n}{1 + e'(K_{pi} - 1)} = 1,$$

выведенному совместным решением уравнения материального баланса процесса однократного испарения

$$x'_{Fi} = e'y'_i + (1 - e')x'_i$$

и уравнения равновесия фаз

$$y'_i = K_{pi}x'_i,$$

где x'_{Fi} , y'_i и x'_i – мольные доли компонента i соответственно в исходной смеси, паровой фазе и равновесной жидкости;

e' и $(1 - e')$ – мольные доли паров и жидкой фазы соответственно;

K_{pi} – константа фазового равновесия компонента i при давлении в системе P ;

i , m – номер и число компонентов соответственно.

Температуры выводимых из колонны жидких и парового (верхнего) погонов рассчитываются по нулевой ($e' = 0$) и стопроцентной мольной доле их отгона соответственно при давлениях в точках отбора продуктов ректификации:

$$\sum_{i=1}^m K_{pi} x'_n = 1; \quad (e' = 0);$$

$$\sum_{i=1}^m y'_n / K_{pi} = 1; \quad (e' = 1).$$

При перегонке с водяным паром температура кубового остатка обычно ниже температуры нагрева сырья на 20 – 30 °С, а фракций, уходящих из отпарных колонн, на 10–15 °С по сравнению с температурой, поступающей на отпаривание жидкости. При подводе теп-

ла в низ колонны через кипятильник температура кубовой жидкости должна быть на соответствующее число градусов выше температуры поступающей жидкости.

5.2.5. Особенности перегонки с водяным паром

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

При вводе водяного пара в отгонную секцию парциальное давление паров снижается и создаются условия, при которых жидкость оказывается как бы перегретой, что вызывает ее испарение (то есть действие водяного пара аналогично вакууму). При этом теплота, необходимая для отпаривания паров, отнимается от самой жидкости, в связи с чем она охлаждается. Испарение жидкости, вызванное водяным паром, прекращается, когда упругость паров жидкости при понижении температуры снизится настолько, что станет равным парциальному давлению. Таким образом, на каждой теоретической ступени контакта установится соответствующее этим условиям равновесие фаз.

Рассмотрим подробнее механизм перегонки с подачей водяного пара, протекающего в отгонных секциях и отпарных колоннах.

Водяной пар, подаваемый в низ колонн, поднимается вверх вместе с парами, образующимися при испарении жидкости (кубового остатка или бокового погона), вступая на вышерасположенной тарелке в контакт со стекающей жидкостью. В результате тепло- и массообмена в жидкости, стекающей с тарелки на тарелку, концентрация низкокипящего компонента убывает в направлении сверху вниз. В этом же направлении убывает и температура на тарелках вследствие испарения части жидкости. Причем, чем большее количество подается водяного пара и ниже его параметры (температура

и давление), тем до более низкой температуры охладится кубовая жидкость. Таким образом, эффект ректификации и испаряющееся действие водяного пара будут снижаться на каждой последующей тарелке. Следовательно, увеличивать количество отпарных тарелок и расход водяного пара целесообразно до определенных пределов. Наибольший эффект испаряющего влияния перегретого водяного пара проявляется при его расходе, равном 1,5 – 2,0 % масс. на исходное сырье. Общий расход водяного пара в атмосферные колонны установок перегонки нефти составляет 1,2 – 3,5, а в вакуумные колонны для перегонки мазута – 5–8 % масс. на перегоняемое сырье.

Необходимо указать на следующие недостатки применения водяного пара в качестве испаряющего агента:

- увеличение затрат энергии (тепла и холода) на перегонку и конденсацию;
- повышение нагрузки колонн по парам, что приводит к увеличению диаметра аппаратов и уносу жидкости между тарелками;
- ухудшение условий регенерации тепла в теплообменниках;
- увеличение сопротивления и повышение давления в колонне и других аппаратах;
- обводнение нефтепродуктов и необходимость их последующей сушки;
- усиление коррозии нефтеаппаратуры и образование больших количеств загрязненных сточных вод.

В этой связи в последние годы в мировой нефтепереработке проявляется тенденция к существенному ограничению применения водяного пара и к переводу установок на технологию сухой перегонки.

5.2.6. Классификация ректификационных колонн и их контактных устройств

Применяемые в нефте- и газопереработке ректификационные колонны подразделяются:

1) по назначению для:

- атмосферной и вакуумной перегонки нефти и мазута;
- вторичной перегонки бензина;
- стабилизации нефти, газоконденсатов, нестабильных бензинов;
- фракционирования нефтезаводских, нефтяных и природных газов;

- отгонки растворителей в процессах очистки масел;
- разделения продуктов термодеструктивных и каталитических процессов переработки нефтяного сырья и газов и т.д.;
- 2) по способу межступенчатой передачи жидкости:
 - с переточными устройствами (с одним, двумя или более);
 - без проточных устройств провального типа;
- 3) по способу организации контакта парогазовой и жидкой фаз:
 - тарельчатые;
 - насадочные;
 - роторные.

По типу применяемых контактных устройств наибольшее распространение получили тарельчатые, а также насадочные ректификационные колонны.

В ректификационных колоннах применяются сотни различных конструкций контактных устройств, существенно различающихся по своим характеристикам и технико-экономическим показателям. При этом в эксплуатации находятся наряду с самыми современными конструкциями контактные устройства таких типов (например, желобчатые тарелки и др.), которые, хотя и обеспечивают получение целевых продуктов, но не могут быть рекомендованы для современных и перспективных производств.

При выборе типа контактных устройств обычно руководствуются следующими основными показателями: а) производительностью; б) гидравлическим сопротивлением; в) коэффициентом полезного действия; г) диапазоном рабочих нагрузок; д) возможностью работы на средах, склонных к образованию смолистых или других отложений; е) материалоемкостью; ж) простотой конструкции; удобством изготовления, монтажа и ремонта.

Для того, чтобы легче ориентироваться во всем многообразии имеющихся конструкций, ниже (рис. 5.9) приводим классификацию контактных устройств, применяемых не только в ректификационных, но и абсорбционных и экстракционных процессах разделения смесей. В соответствии с этой классификацией тарельчатые контактные устройства подразделяются:

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

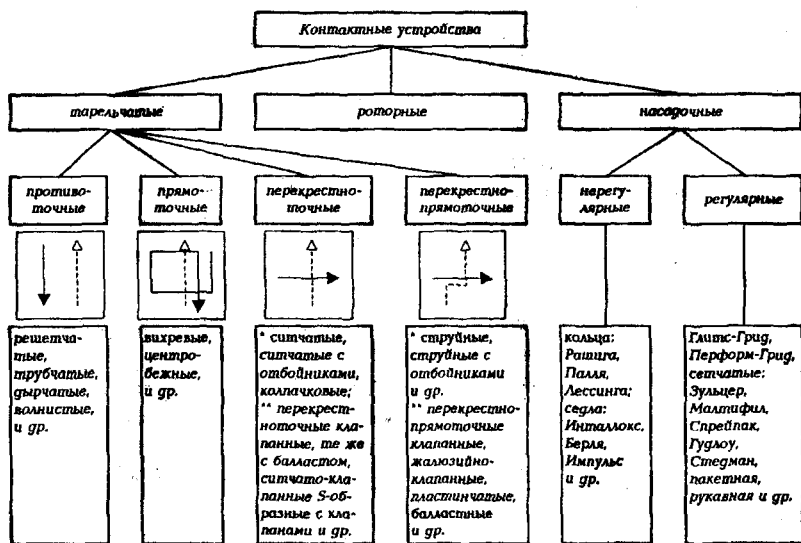
Насадочные контактные устройства принято подразделять на следующие два типа: нерегулярные и регулярные.

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

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

К **перекрестноточным типам тарелок**, получившим в современной технологии переработки нефти и газа преимущественное применение, относятся:

1) тарелки с нерегулируемым сечением контактирующих фаз следующих конструкций: ситчатые, ситчатые с отбойниками, кол-



* С нерегулируемым, ** – регулируемым сечением контактирующих фаз.

Рис. 5.9. Классификация контактных устройств массообменных процессов

пачковые с круглыми, прямоугольными, шестигранными, S-образными, желобчатыми колпачками (рис. 5.10, а-д);

2) тарелки с регулируемым сечением следующих конструкций: клапанные с капсульными, дисковыми, пластинчатыми, дисковыми эжекционными клапанами; клапанные с балластом; комбинированные колпачково-клапанные (например, S-образные и ситчатые с клапаном) (см. рис. 5.10, с-к) и др.

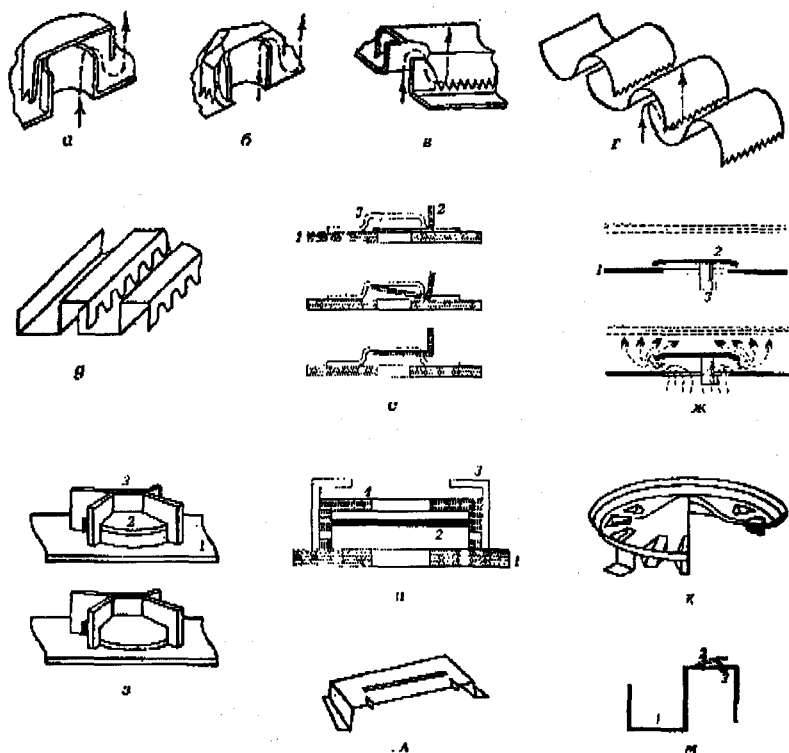


Рис. 5.10. Типы некоторых колпачков и клапанов:

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

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

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

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

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

Более прогрессивны и эффективны, по сравнению с колпачковыми, комбинированные колпачково-клапанные тарелки. Так, S-образная тарелка с клапаном работает следующим образом: при низких скоростях газ (пар) барботирует преимущественно через прорези S-образных элементов и при достижении некоторой скорости газа включается в работу клапан. Такая двухстадийная работа тарелки

позволяет повысить производительность ректификационной колонны на 25–30% и сохранить высокую эффективность разделения в широком диапазоне рабочих нагрузок.

Перекрестно-прямоточные тарелки отличаются от перекрестноточных тем, что в них энергия газа (пара) используется для организации направленного движения жидкости по тарелке, тем самым устраняется поперечная неравномерность и обратное перемешивание жидкости на тарелке и в результате повышается производительность колонны. Однако эффективность контакта в них несколько меньше, чем в перекрестноточных тарелках.

Среди клапанных тарелок нового поколения можно отметить дисковые эжекционные (перекрестноточные) и пластинчатые перекрестно-прямоточные тарелки, внедрение которых на ряде НПЗ страны позволило улучшить технико-экономические показатели установок перегонки нефти (см. рис. 5.10, к,л)*.

Эжекционная клапанная тарелка представляет собой полотно с отверстиями (\varnothing 90 мм) и переливными устройствами. В отверстия полотна тарелок устанавливаются клапаны, представляющие собой вогнутый диск (\varnothing 110 мм) с просечными отверстиями (каналами) для эжекции жидкости, имеющий распределительный выступ для равномерного стока жидкости в эжекционные каналы. Клапаны имеют 4 ограничительные ножки и 12 эжекционных каналов. Они изготавливаются штамповкой из нержавеющей стали толщиной 0,8–1,0 мм. Масса одного клапана составляет всего 80–90 г (а капсульного с паровым пространством – 5–6 кг).

При минимальных нагрузках по парам клапаны работают в динамическом режиме. При увеличении нагрузки клапаны приподнимаются в пределе до упора ограничителей и начинается эжекция жидкости над клапанами, что способствует более интенсивному перемешиванию жидкости в надклапанном пространстве. Распределительный выступ на клапане при остановке колонны способствует полному стоку жидкости с тарелки.

Опытно-промышленные испытания показали высокие эксплуатационные их достоинства: устойчивость и равномерность работы в широком диапазоне нагрузок без уноса жидкости; исключительно высокий КПД (\approx 80–100 %), высокая производительность, превышающая на \approx 20 % производительность колпачковых тарелок, и т.д.

*Разработаны и внедрены на Ново-Уфимском НПЗ.

Сравнение эффективности некоторых конструкций тарельчатых контактных устройств приведено на рис. 5.11. Видно, что лучшими показателями по гидравлическому сопротивлению обладают тарелки ситчатые и S-образные с клапанами, а по КПД – клапанная балластная и S-образная с клапаном.

Следует отметить, что универсальных конструкций тарелок, эффективно работающих «всегда и везде», не существует. При выборе конкретного типа тарелок из множества альтернативных вариантов следует отдать предпочтение той конструкции, основные (не обязательно все) показатели эффективности которой в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым исходя из функционального назначения ректификационных колонн. Так, в вакуумных колоннах предпочтительно применение контактных устройств, имеющих как можно меньше гидравлическое сопротивление.

Насадочные колонны применяются преимущественно в малотоннажных производствах и при необходимости проведения массообменных процессов с малым перепадом давления.

К насадкам предъявляются следующие основные требования:

К насадкам предъявляются следующие основные требования:

- 1) большая удельная поверхность;
- 2) хорошая смачиваемость жидкостью;
- 3) малое гидравлическое сопротивление;
- 4) равномерность распределения жидких и газовых (паровых) потоков;
- 5) высокие химическая стойкость и механическая прочность и
- 6) низкая стоимость.

Насадок, полностью удовлетворяющих всем указанным требованиям, не существует, поскольку некоторые из требований противоречивы, на-

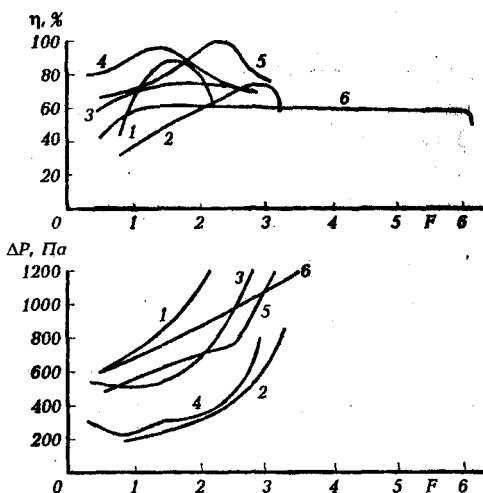


Рис 5.11. Зависимость КПД (η) и гидравлического сопротивления (ΔP) тарелок некоторых типов от F-фактора ($F = \omega \sqrt{\rho}$, где ω – скорость пара, ρ – плотность пара): тарелки: 1 – из S-образных колпачков; 2 – ситчатая с отбойником; 3 – клапанная перекрестно-прямочная; 4 – S-образная с клапаном; 5 – клапанная балластная; 6 – вихревая

пример, пункты 1 и 3. При нормальной эксплуатации насадочных колонн массообмен происходит в основном в пленочном режиме на смоченной жидкостью поверхности насадок. Естественно, чем больше удельная поверхность насадки, тем эффективнее массообменный процесс. Однако насадки с высокой удельной поверхностью характеризуются повышенным гидравлическим сопротивлением. В химической промышленности и нефтегазопереработке применяют разнообразные по форме и размерам насадки, изготавливаемые из различных материалов (керамика, фарфор, сталь, пластмассы и др.) (рис.5.12).

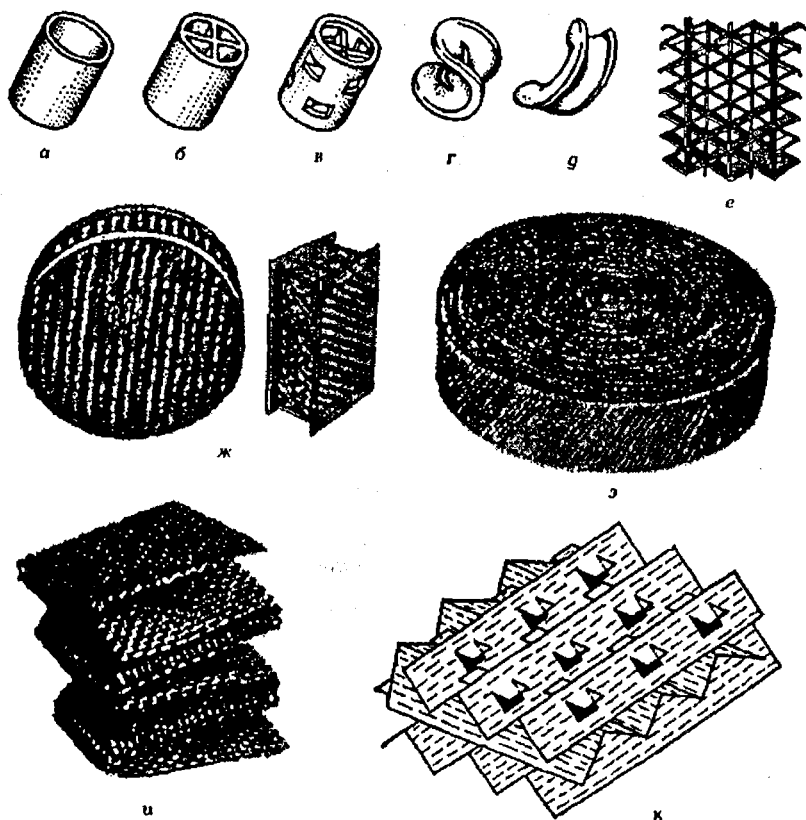


Рис. 5.12. Типы насадок:

кольца: а – Рашига; б – Лессинга; в – Палля; г – Берля; д – «Инталокс»;
сетчатые и из перфорированного металлического листа: е – «Спрейпак»;
ж – Зульцер; з – Гудлоу; и – складчатый кубик; к – Перформ-Грид

Основной недостаток нерегулярных (насыпных) насадок, ограничивающий их применение в крупнотоннажных производствах, – неравномерность распределения контактирующих потоков по сечению аппарата. Регулярные насадки, изготавливаемые из сетки, перфорированного металлического листа, многослойных сеток и т.д., обеспечивают более однородное, по сравнению с традиционными насадками из колец и седел, распределение жидкости и пара (газа) в колоннах. Кроме того, они обладают исключительно важным достоинством, таким, как низкое гидравлическое сопротивление – в пределе до 1–2 мм рт.ст. (130–260 Па) на 1 теоретическую тарелку. По этому показателю они значительно превосходят любой из известных типов тарельчатых контактных устройств. В этой связи в последние годы за рубежом и в нашей стране начаты широкие научно-исследовательские работы по разработке самых эффективных и перспективных конструкций регулярных насадок и широкому применению их в крупнотоннажных производствах, в том числе в таких процессах нефтепереработки, как вакуумная и глубоковакуумная перегонка мазутов. На НПЗ ряда развитых капиталистических стран вакуумные колонны установок перегонки нефти в настоящее время оснащены регулярными насадками, что позволяет обеспечить глубокий вакуум в колоннах и существенно увеличить отбор вакуумного газойля и достичь температуры конца кипения до 600 °С.

5.3. Современные промышленные установки перегонки нефти и газов

5.3.1. Типы промышленных установок

Технологические установки перегонки нефти предназначены для разделения нефти на фракции и последующей переработки или использования их как компоненты товарных нефтепродуктов. Они составляют основу всех НПЗ. На них вырабатываются практически все компоненты моторных топлив, смазочных масел, сырье для вторичных процессов и для нефтехимических производств. От их работы зависят ассортимент и качество получаемых компонентов и технико-экономические показатели последующих процессов переработки нефтяного сырья.

Процессы перегонки нефти осуществляют на так называемых атмосферных трубчатых (АТ) и вакуумных трубчатых (ВТ) или атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках.

В зависимости от направления использования фракций установки перегонки нефти принято именовать топливными, масляными или топливно-масляными и соответственно этому – варианты переработки нефти.

На установках АТ осуществляют неглубокую перегонку нефти с получением топливных (бензиновых, керосиновых, дизельных) фракций и мазута. Установки ВТ предназначены для перегонки мазута. Получаемые на них газойлевые, масляные фракции и гудрон используют в качестве сырья процессов последующей (вторичной) переработки их с получением топлив, смазочных масел, кокса, битумов и других нефтепродуктов.

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

Диапазон мощностей отечественных установок перегонки нефти широк – от 0,5 до 8 млн т нефти в год. До 1950 г. максимальная мощность наиболее распространенных установок АТ и АВТ составляла 500–600 тыс. т/год. В 1950–60-х гг. проектировались и строились установки мощностью 1; 1,5; 2 и 3 млн т/год нефти. В 1967 г. ввели в эксплуатацию высокопроизводительную установку АВТ мощностью 6 млн т/год. Преимущества установок большой единичной мощности очевидны: высокая производительность труда и низкие капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению с установками малой производительности.

Еще более существенные экономические преимущества достигаются при комбинировании АТ и АВТ (или ЭЛОУ – АТ и ЭЛОУ – АВТ) с другими технологическими процессами, такими, как газофракционирование, гидроочистка топливных и газойлевых фракций, каталитический риформинг, каталитический крекинг, очистка масляных фракций и т.д.

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

Поскольку в эксплуатации находятся АТ и АВТ довоенного и последующих поколений, отечественные установки перегонки не-

фти характеризуются большим разнообразием схем перегонки, широким ассортиментом получаемых фракций. Даже при одинаковой производительности ректификационные колонны имеют разные размеры, неодинаковое число и разные типы тарелок; по разному решены схемы теплообмена, холодного, горячего и циркуляционного орошения, а также вакуумсоздающей системы. В этой связи ниже будут представлены лишь принципиальные технологические схемы отдельных блоков (секций), входящих в состав высокопроизводительных современных типовых установок перегонки нефти.

5.3.2. Блок атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ–АВТ–6

При выборе технологической схемы и режима атмосферной перегонки нефти руководствуются главным образом ее фракционным составом и, прежде всего, содержанием в ней газов и бензиновых фракций.

Перегонку стабилизированных нефтей постоянного состава с небольшим количеством растворенных газов (до 1,2 % по C_4 включительно), относительно невысоким содержанием бензина (12–15 %) и выходом фракций до 350 °С не более 45 % энергетически наиболее выгодно осуществлять на установках (блоках) АТ по схеме с однократным испарением, то есть с одной сложной ректификационной колонной с боковыми отпарными секциями. Установки такого типа широко применяются на зарубежных НПЗ. Они просты и компактны, благодаря осуществлению совместного испарения легких и тяжелых фракций требуют минимальной температуры нагрева нефти для обеспечения заданной доли отгона, характеризуются низкими энергетическими затратами и металлоемкостью. Основной их недостаток – меньшая технологическая гибкость и пониженный (на 2,5 – 3,0 %) отбор светлых, по сравнению с двухколонной схемой, требуют более качественной подготовки нефти.

Для перегонки легких нефтей с высоким содержанием растворимых газов (1,5 – 2,2 %) и бензиновых фракций (до 20 – 30 %) и фракций до 350 °С (50 – 60 %) целесообразно применять атмосферную перегонку двукратного испарения, то есть установки с предварительной отбензинивающей колонной и сложной ректификационной колонной с боковыми отпарными секциями для разделения частич-

но отбензиненной нефти на топливные фракции и мазут. Двухколонные установки атмосферной перегонки нефти получили в отечественной нефтепереработке наибольшее распространение. Они обладают достаточной технологической гибкостью, универсальностью и способностью перерабатывать нефти различного фракционного состава, так как первая колонна, в которой отбирается 50–60 % бензина от потенциала, выполняет функции стабилизатора, сглаживает колебания в фракционном составе нефти и обеспечивает стабильную работу основной ректификационной колонны. Применение отбензинивающей колонны позволяет также снизить давление на сырьевом насосе, предохранить частично сложную колонну от коррозии, разгрузить печь от легких фракций, тем самым несколько уменьшить требуемую тепловую ее мощность.

Недостатками двухколонной АТ является более высокая температура нагрева отбензиненной нефти, необходимость поддержания температуры низа первой колонны горячей струей, на что требуются затраты дополнительной энергии. Кроме того, установка оборудована дополнительной аппаратурой: колонной, насосами, конденсаторами-холодильниками и т.д.

Блок атмосферной перегонки нефти высокопроизводительной, наиболее распространенной в нашей стране установки ЭЛОУ – АВТ – 6 функционирует по схеме двухкратного испарения и двухкратной ректификации (рис.5.13).

Обезвоженная и обессоленная на ЭЛОУ нефть дополнительно подогревается в теплообменниках и поступает на разделение в колонну

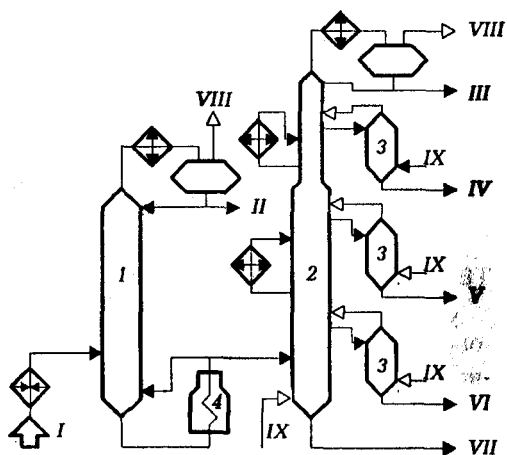


Рис. 5.13. Принципиальная схема блока атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ–АВТ–6: 1– отбензинивающая колонна; 2 – атмосферная колонна; 3 – отпарные колонны; 4 – атмосферная печь; I – нефть с ЭЛОУ; II – легкий бензин; III – тяжелый бензин; IV – фракция 180–220 °С; V – фракция 220–280 °С; VI – фракция 280–350 °С; VII – мазут; VIII – газ; IX – водяной пар

частичного отбензинивания 1. Уходящие с верха этой колонны углеводородный газ и легкий бензин конденсируются и охлаждаются в аппаратах воздушного и водяного охлаждения и поступают в емкость орошения. Часть конденсата возвращается на верх колонны 1 в качестве острого орошения. Отбензиненная нефть с низа колонны 1 подается в трубчатую печь 4, где нагревается до требуемой температуры и поступает в атмосферную колонну 2. Часть отбензиненной нефти из печи 4 возвращается в низ колонны 1 в качестве горячей струи. С верха колонны 2 отбирается тяжелый бензин, а сбоку через отпарные колонны 3 выводятся топливные фракции 180–220(230), 220(230)–280 и 280–350 °С. Атмосферная колонна, кроме острого орошения, имеет 2 циркуляционных орошения, которыми отводится тепло ниже тарелок отбора фракций 180–220 и 220–280 °С. В нижние части атмосферной и отпарных колонн подается перегретый водяной пар для отпарки легко кипящих фракций. С низа атмосферной колонны выводится мазут, который направляется на блок вакуумной перегонки. Ниже приведены материальный баланс, технологический режим и характеристика ректификационных колонн блока атмосферной перегонки нефти (типа самотлорской)*.

Материальный баланс блока АТ

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

Технологический режим работы блока АТ

Колонна частичного отбензинивания нефти

Температура, °С

питания	– 205
верха	– 155
низа	– 240

в емкости орошения – 70

Давление, МПа – 0,5

*В зависимости от типа перегоняемой нефти и структуры выпуска товарных нефтепродуктов на разных НПЗ получают фракции, несколько отличающиеся по температурным пределам выкипания.

Кратность острого орошения, кг/кг – 0,6:1

Атмосферная колонна

Температура, °С

питания – 365

верха – 146

вывода фракций: 180–220 °С – 196

220–280 °С – 246

280–350 °С – 312

низа – 342

Давление, МПа – 0,25

Кратность острого орошения, кг/кг 1,4:1

Характеристика ректификационных колонн

	Диаметр, м	Число тарелок*
Колонна частичного отбензинивания нефти, в т.ч.	5	24
концентрационная часть		12
отгонная часть		10
Атмосферная колонна		
верхняя часть	5	15
средняя часть	7	23
нижняя часть	7	5
Отгонные колонны	2	по 10

Практикой эксплуатации промышленных установок АТ и АВТ были выявлены следующие недостатки схемы 5.13:

– не обеспечиваются проектные показатели по температуре подогрева нефти на входе в К-1, тем самым и по отбору легкого бензина в ней;

– способ регулирования температуры низа К-1 посредством горячей струи через печь требует повышенных энергозатрат на циркуляцию отбензиненной нефти.

Для интенсификации работы К-1 на ряде НПЗ были переобвязаны теплообменники по сырью и теплоносителю с целью повышения

*Тип тарелок – клапанная перекрестно-прямоточная.

температуры подогрева нефти на входе в К-1. На одном НПЗ* внедрена энергосберегающая технология отбензинивания нефти, которая отличается от схемы 5.13 тем, что часть поступающей в К-1 исходной обессоленной нефти нагревается в конвекционной камере печи (атмосферной или вакуумной) до 180°С (вместо 205°С) и подается вторым потоком в секцию питания, а в низ К-1 в качестве испаряющего агента подается водяной пар ($\approx 0,7\%$ мас.).

5.3.3. Блок вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ–АВТ–6

Основное назначение установки (блока) вакуумной перегонки мазута топливного профиля – получение вакуумного газойля широкого фракционного состава (350 – 500 °С), используемого как сырье установок каталитического крекинга, гидрокрекинга или пиролиза и в некоторых случаях – термического крекинга с получением дистиллятного крекинг-остатка, направляемого далее на коксование с целью получения высококачественных нефтяных коксов.

О четкости разделения мазута обычно судят по фракционному составу и цвету вакуумного газойля. Последний показатель косвенно характеризует содержание смолисто-асфальтеновых веществ, то есть коксуемость и содержание металлов. Металлы, особенно никель и ванадий, оказывают отрицательное влияние на активность, селективность и срок службы катализаторов процессов гидрооблагораживания и каталитической переработки газойлей. Поэтому при эксплуатации промышленных установок ВТ исключительно важно уменьшить унос жидкости (гудрона) в концентрационную секцию вакуумной колонны в виде брызг, пены, тумана и т.д. В этой связи вакуумные колонны по топливному варианту имеют при небольшом числе тарелок (или невысоком слое насадки) развитую питательную секцию: отбойники из сеток и промывные тарелки, где организуется рециркуляция затемненного продукта. Для предотвращения попадания металлоорганических соединений в вакуумный газойль иногда вводят в сырье в небольших количествах антипенную присадку типа силоксан.

*На ЭЛОУ – АВТ ОАО «Орскнефтеоргсинтез».

В процессах вакуумной перегонки, помимо проблемы уноса жидкости, усиленное внимание уделяется обеспечению благоприятных условий для максимального отбора целевого продукта без заметного его разложения. Многолетним опытом эксплуатации промышленных установок ВТ установлено, что нагрев мазута в печи выше 420–425°C вызывает интенсивное образование газов разложения, закоксовывание и прогар труб печи, осмоление вакуумного газойля. При этом чем тяжелее нефть, тем более интенсивно идет газообразование и термодеструкция высокомолекулярных соединений сырья. Вследствие этого при нагреве мазута до максимально допустимой температуры уменьшают время его пребывания в печи, устраивая многопоточные змеевики (до четырех), применяют печи двустороннего облучения, в змеевик печи подают водяной пар и уменьшают длину трансферного трубопровода (между печью и вакуумной колонной). Для снижения температуры низа колонны организуют рецикл (квенчинг) частично охлажденного гудрона. С целью снижения давления на участке испарения печи концевые змеевики выполняют из труб большего диаметра и уменьшают перепад высоты между вводом мазута в колонну и выходом его из печи. В вакуумной колонне применяют ограниченное количество тарелок с низким гидравлическим сопротивлением или насадку; используют вакуумсоздающие системы, обеспечивающие достаточно глубокий вакуум. Количество тарелок в отгонной секции также должно быть ограничено, чтобы обеспечить малое время пребывания нагретого гудрона. С этой целью одновременно уменьшают диаметр куба колонн.

В процессах вакуумной перегонки мазута по топливному варианту преимущественно используют схему однократного испарения, применяя одну сложную ректификационную колонну с выводом дистиллятных фракций через отпарные колонны или без них. При использовании отпарных колонн по высоте основной вакуумной колонны организуют несколько циркуляционных орошений.

Принципиальная схема блока вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ–АВТ–6 приведена на рис. 5.14.

Мазут, отбираемый с низа атмосферной колонны блока АТ (см. рис.5.13), прокачивается параллельными потоками через печь 2 в вакуумную колонну 1. Смесь нефтяных и водяных паров, газы разложения (и воздух, засасываемый через неплотности) с верха вакуумной колонны поступают в вакуумсоздающую систему. После конденсации и охлаждения в конденсаторе-холодильнике она разделя-

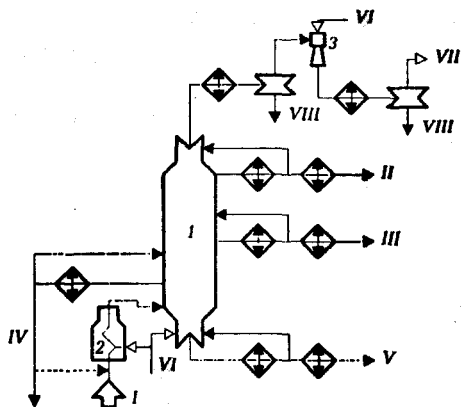


Рис. 5.14. Принципиальная схема блока вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ–АВТ–6: 1 – вакуумная колонна; 2 – вакуумная печь; 3 – парожеткторный вакуумный насос; I – мазут из АТ; II – легкий вакуумный газойль; III – вакуумный газойль; IV – затемненная фракция; V – гудрон; VI – водяной пар; VII – газы разложения; VIII – конденсат (вода и нефтепродукт)

ется в газосепараторе на газовую и жидкую фазы. Газы отсасываются трехступенчатым парожеткторным вакуумным насосом, а конденсаты поступают в отстойник для отделения нефтепродукта от водного конденсата. Верхним боковым погонном вакуумной колонны отбирают фракцию легкого вакуумного газойля (соляр). Часть его после охлаждения в теплообменниках возвращается на верх колонны в качестве верхнего циркуляционного орошения.

Вторым боковым погонном отбирают широкую газойлевую (масляную) фракцию. Часть ее после охлаждения используется как среднее циркуляционное орошение вакуумной колонны. Балансовое количество целевого продукта вакуумного газойля после теплообменников и холодильников выводится с установки и направляется на дальнейшую переработку.

С нижней тарелки концентрационной части колонны выводится затемненная фракция, часть которой используется как нижнее циркуляционное орошение, часть – может выводиться с установки или использоваться как рецикл вместе с загрузкой вакуумной печи.

С низа вакуумной колонны отбирается гудрон и после охлаждения направляется на дальнейшую переработку. Часть гудрона после охлаждения в теплообменнике возвращается в низ колонны в качестве квенчинга. В низ вакуумной колонны и змеевик печи подается водяной пар.

Материальный баланс блока вакуумной перегонки

Поступило, % на нефть	
Мазут	– 52
Получено, % на нефть	
Легкий вакуумный газойль	– 1,2
Вакуумный газойль	– 22,0
Гудрон	– 28,8

Технологический режим в вакуумной колонне

Температура, °С	
питания	– 395
верха	– 125
низа	– 352

вывода:

легкого вакуумного газойля	– 195
широкого вакуумного газойля	– 260
затемненной фракции	– 300
Давление наверху (абс.), кПа	– 8,0

Характеристика вакуумной колонны

	Диаметр, м	Число тарелок*
Верхняя часть	6,4	4
Средняя часть	9,0	10
Нижняя часть	4,5	4

5.3.4. Блок стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ–АВТ–6

Во фракциях легкого и тяжелого бензинов, отбираемых с верха соответственно отбензинивающей и атмосферной колонн (см. рис. 5.13), содержатся растворенные углеводородные газы (C_1-C_4). Поэтому прямогонные бензины должны подвергаться вначале стабилизации с выделением сухого (C_1-C_2) и сжиженного (C_2-C_4) газов и последующим их рациональным использованием.

*Тип тарелок: в концентрационной части – клапанная перекрестно-прямоточная, в отгонной – ситчатая с отбойниками.

Прямогонные бензины после предварительной стабилизации не могут быть использованы непосредственно как автомобильные бензины ввиду их низкой детонационной стойкости. Для регулирования пусковых свойств и упругости паров товарных автобензинов обычно используется только головная фракция бензина н.к. – 62 (85°С), которая обладает к тому же достаточно высокой детонационной стойкостью.

Для последующей переработки стабилизированные бензины подвергаются вторичной перегонке на фракции, направляемые как сырье процессов каталитического риформинга с целью получения высокооктанового компонента автобензинов или индивидуальных ароматических углеводородов — бензола, толуола и ксилолов. При производстве ароматических углеводородов исходный бензин разделяют на следующие фракции с температурными пределами выкипания: 62 – 85 °С (бензолную), 85–105 (120 °С) (толуольную) и 105 (120)–140°С (ксилольную). При топливном направлении переработки прямогонные бензины достаточно разделить на 2 фракции: н.к.–85°С и 85–180°С.

Для стабилизации и вторичной перегонки прямогонных бензинов с получением сырья каталитического риформинга топливного направления применяют в основном двухколонные схемы, включающие колонну стабилизации и колонну вторичной перегонки бензина на фракции н.к. – 85 и 85 – 180°С. Как наиболее экономически выгодной схемой разделения стабилизированного бензина на узкие ароматикообразующие фракции признана последовательно-параллельная схема соединения колонн вторичной перегонки, как это принято в блоке стабилизации и вторичной перегонки установки ЭЛОУ–АВТ – 6 (рис. 5.15). В соответствии с этой схемой прямогонный бензин после стабилизации разделяется сначала на 2 промежуточные фракции (н.к. – 105°С и 105–180°С), каждая из которых затем направляется на последующее разделение на узкие целевые фракции.

Как видно из рис. 5.15, нестабильный бензин из блока АТ после нагрева в теплообменнике поступает в колонну стабилизации (дебутанизатор) 1. С верха этой колонны отбирают сжиженные газы C_2 – C_4 , которые проходят конденсатор-холодильник и поступают в газосепаратор. Часть конденсата возвращается в колонну 1 в качестве острого орошения, а балансовое количество выводится с установки. Подвод тепла в низ дебутанизатора осуществляется горячей струей подогретого в печи стабильного бензина. Из стабильного (дебутанизованного) бензина в колонне 2 отбирают фракцию C_5 –

105°C. Пары этой фракции конденсируют в аппарате воздушного охлаждения. Часть конденсата возвращают в колонну 2 в качестве острого орошения, а балансовую часть направляют в колонну 3. Кроме того, часть паров верха колонны 2 подают без конденсации в колонну 3. С верха колонны 3 отбирают фракцию C_5 –62°C, с куба – 62–105°C, которая может выводиться с установки как целевая либо направляться в колонну 4 для разделения на фракции 62–85°C (бензольную) и 85–105°C (толуольную).

Остаток колонны 2 – фракцию 105–180°C – направляют на разделение в колонну 5 на фракции 105–140 °C и 140–180 °C.

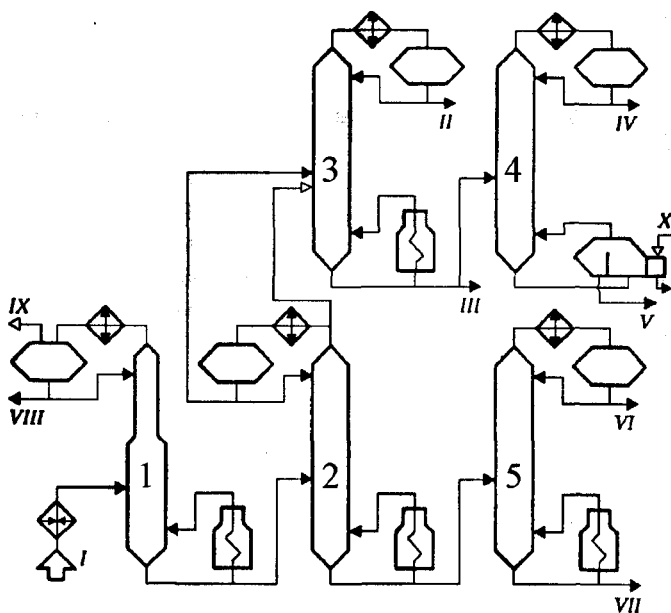


Рис. 5.15. Принципиальная схема блока стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ–АВТ–6: 1 – колонна стабилизации; 2–5 – колонны вторичной перегонки; I – нестабильный бензин; II – фракция C_5 –62°C; III – фракция 65–105°C; V – фракция 62–85°C; V – фракция 85–105°C; VI–фракция 105–140°C, VII – фракция 140–180°C; VIII – сжиженная фракция C_2 – C_4 ; IX – сухой газ (C_1 – C_2); X – водяной пар

Тепло в низ колонны 4 подводится через кипятильник, а остальных колонн вторичной перегонки (2,3 и 5) – с горячей струей подогрегого в печи кубового остатка этих колонн.

Материальный баланс блока стабилизации и вторичной перегонки бензина

Поступило, % на нефть	
Нестабильный бензин	– 19,1
Получено, % на нефть	
Сухой газ (C ₁ –C ₂)	– 0,2
Сжиженный газ (C ₂ –C ₄)	– 1,13
Фракция C ₅ –62°C	– 2,67
Фракция 62–105°C	– 6,28
Фракция 105–140°C	– 4,61
Фракция 140–180°C	– 4,21

Технологический режим и характеристика ректификационных колонн блока стабилизации и вторичной перегонки бензина

Температура, °С	Колонны №				
	1	2	3	4	5
питания	145	154	117	111	150
верха	75	134	82	96	132
низа	190	202	135	127	173
в емкости орошения	55	97	60	80	110
Кратность орошения, кг/кг	3,5:1	1,3:1	4:1	2,2:1	2,4:1
Давление, МПа	1,1	0,45	0,35	0,20	0,13
Диаметр, м					
верхняя часть	2,8	3,6	3,6	2,8	4,0
нижняя часть	3,6	–	–	–	–
Число тарелок*	40	60	60	60	60

Расходные показатели установки ЭЛОУ–АВТ–6 на 1 т перерабатываемой нефти: топливо жидкое – 33,4 кг; электроэнергия 10,4 кВт·ч; вода оборотная – 4,3 м³; водяной пар (1,0 МПа) со стороны – 1,1 кг, собственной выработки – 48 кг. Ниже, на рис.5.16, представлен общий вид установки ЭЛОУ–АВТ–6.

*Тип тарелок – клапанные перекрестно-прямоточные.

5.3.5. Особенности технологии вакуумной перегонки мазута по масляному варианту

Основное назначение процесса вакуумной перегонки мазута масляного профиля (ВТМ) – получение узких масляных фракций заданной вязкости, являющихся базовой основой для получения товарных масел путем последующей многоступенчатой очистки от нежелательных компонентов (смолистых, асфальтеновых соединений, полициклических ароматических углеводородов, твердых парафинов).

Многие показатели качества (вязкость, индекс вязкости, нагарообразующая способность, температура вспышки и др.) товарных масел, а также технико-экономические показатели процессов очистки масляного производства во многом предопределяются качеством исходных нефтей и их масляных фракций. Поэтому в процессах ВТМ, по сравнению с вакуумной перегонкой топливного профиля, предъявляются более строгие требования к четкости погоноразделения и выбору сырья. Наиболее массовым сырьем для производства масел в нашей стране являются смеси западно-сибирских (самотлорская, усть-балыкская, соснинская) и волго-уральских (туймазинская, ромашкинская, волгоградская) нефтей. Для получения масел высокого качества из таких нефтей рекомендуется получать узкие 50-градусные масляные фракции (350–400; 400–450 и 450–500°С) с минимальным налеганием температур кипения смежных дистил-

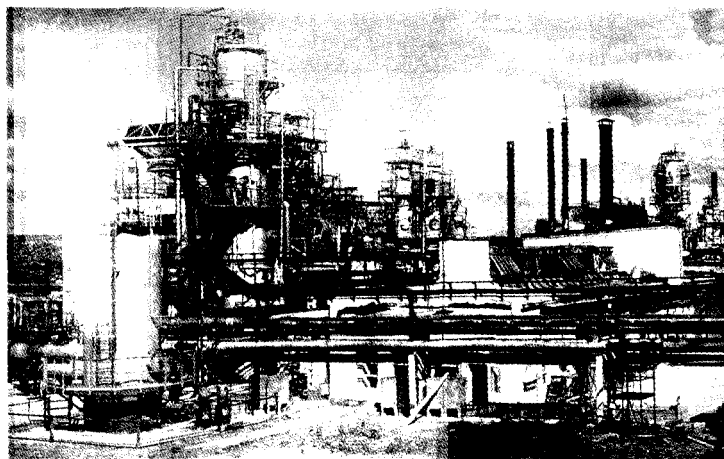


Рис. 5.16. Общий вид установки ЭЛОУ-АВТ-6

лятов (не более 30–60 °С). Для обеспечения требуемой четкости погоноразделения на ректификационных колоннах ВТМ устанавливают большее число тарелок (до 8 на каждый дистиллят), применяют отпарные секции; наряду с одноколонными широко применяют двухколонные схемы (двухкратного испарения по дистилляту) перегонки (рис. 5.17, а, б).

Следует отметить, что одноколонные ВТМ превосходят двухколонные по капитальным и эксплуатационным затратам, но уступают по четкости погоноразделения: обычно налегание температур кипения между смежными дистиллятами достигает 70–130 °С. В то же время желаемое повышение четкости ректификации путем увеличения числа тарелок не достигается из-за снижения при этом глубины вакуума в секции питания колонны. При работе установки ВТМ по схеме рис. 5.17, а давление в секции питания колонны поддерживается порядка 13–33 кПа при давлении вверху 6–10 кПа и температуре нагрева мазута не выше 420 °С. В низ колонны подается 5–10 % водяного пара (на гудрон). При работе ВТМ по схеме рис. 5.17, б обязательно иметь во второй колонне глубокий вакуум, больший эффект разделения в ней достигается увеличением общего числа тарелок. Температура нагрева мазута на входе в первую колонну 400–420 °С и широкой масляной фракции во второй ступени вакуумной перегонки – 350–360 °С.

5.3.6. Вакуумная (глубоковакуумная) перегонка мазута в насадочных колоннах

В последние годы в мировой нефтепереработке все более широкое распространение при вакуумной перегонке мазута получают насадочные контактные устройства регулярного типа, обладающие, по сравнению с тарельчатыми, наиболее важным преимуществом – весьма низким гидравлическим сопротивлением на единицу теоретической тарелки. Это достоинство регулярных насадок позволяет конструировать вакуумные ректификационные колонны, способные обеспечить либо более глубокий отбор газойлевых (масляных) фракций с температурой конца кипения вплоть до 600 °С, либо при заданной глубине отбора существенно повысить четкость фракционирования масляных дистиллятов.

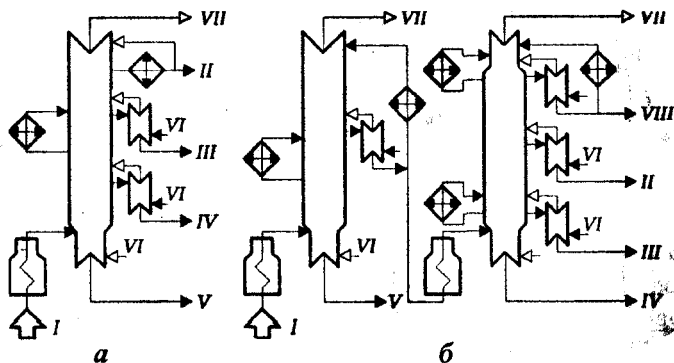


Рис. 5.17. Схемы одноколонной (а) и двухколонной (б) перегонки мазута по масляному варианту: I – мазут; II, III и IV – соответственно маловязкий, средневязкий и высоковязкий дистилляты; V – гудрон; VI – водяной пар; VII – неконденсированные газы и водяной пар; VIII – легкий вакуумный газойль

Применяемые в настоящее время высокопроизводительные вакуумные колонны с регулярными насадками по способу организации относительного движения контактирующихся потоков жидкости и пара можно подразделить на следующие 2 типа: противоточные и перекрестноточные.

Противоточные вакуумные колонны с регулярными насадками конструктивно мало отличаются от традиционных малотоннажных насадочных колонн: только вместо насадок насыпного типа устанавливаются блоки или модули из регулярной насадки и устройства для обеспечения равномерного распределения жидкостного орошения по сечению колонны. В сложных колоннах число таких блоков (модулей) равно числу отбираемых фракций мазута.

На рис. 5.18 представлена принципиальная конструкция вакуумной насадочной колонны противоточного типа фирмы Гримма (ФРГ). Она предназначена для глубоковакуумной перегонки мазута с отбором вакуумного газойля с температурой конца кипения до 550°C . Отмечаются следующие достоинства этого процесса:

- высокая производительность – до 4 млн т/год по мазуту;
- возможность получения глубоковакуумного газойля с температурой конца кипения более 550°C с низкими коксусемостью (менее

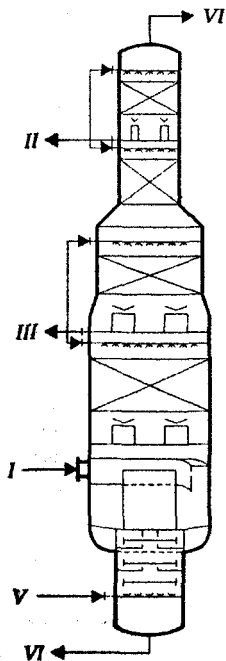


Рис. 5.18. Принципиальная конструкция противоточной насадочной колонны фирмы «Гримма» (ФРГ): I – мазут; II – легкий вакуумный дистиллят; III – глубоковакуумный газойль; IV – гудрон; V – водяной пар; VI – газы и пары к вакуумсоздающей системе

0,3 % масс. по Конрадсону) и содержанием металлов (V+10Ni + Na) менее 2,5 ppm;
 – пониженная (на 10–15 °С) температура нагрева мазута после печи;
 – более чем в 2 раза снижение потери давления в колонне;
 – существенное снижение расхода водяного пара на отпарку.

На Шведском НХК (ФРГ) эксплуатируются две установки этой фирмы производительностью по 2 млн т/г по мазуту. Вакуумная колонна оборудована регулярной насадкой типа «Перформ–Грид». Давление в верху и зоне питания колонны поддерживается соответственно 7 и 36 гПа (5,2 и 27 мм рт. ст.).

На ряде НПЗ развитых капиталистических стран эксплуатируются аналогичные высокопроизводительные установки вакуумной (глубоковакуумной) перегонки мазута, оборудованные колоннами с регулярными насадками типа «Глитч–Грид».

На некоторых отечественных НПЗ внедрена и успешно функционирует принципиально новая высокоэффективная технология вакуумной перегонки мазута в перекрестноточных насадочных колоннах*.

Гидродинамические условия контакта паровой и жидкой фаз в перекрестноточных насадочных колоннах (ПНК) существенно отличаются от таковых при противотоке. В

противоточных насадочных колоннах насадка занимает все поперечное сечение колонны, а пар и жидкость движутся навстречу друг другу. В ПНК насадка занимает только часть поперечного сечения колонны (в виде различных геометрических фигур: кольцо, треугольник, четырехугольник, многоугольник и т.д.). Перекрестноточная

*Разработчики – профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета К.Ф.Богатых с сотрудниками.

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

Экспериментально установлено, что перекрестноточный насадочный блок конструкции Уфимского государственного нефтяного университета (УГНТУ), выполненный из металлического сетчато-вязаного рукава, высотой 0,5 м, эквивалентен одной теоретической тарелке и имеет гидравлическое сопротивление в пределах всего 1 мм рт.ст. (133,3 Па), то есть в 3–5 раз ниже по сравнению с клапанными тарелками. Это достоинство особенно важно тем, что позволяет обеспечить в зоне питания вакуумной ПНК при ее оборудовании насадочным слоем, эквивалентным 10–15 тарелкам, остаточное давление менее 20–30 мм рт.ст. (27–40 ГПа) и, как следствие, значительно углубить отбор вакуумного газойля и тем са-

мым существенно расширить ресурсы сырья для каталитического крекинга или гидрокрекинга. Так, расчеты показывают, что при глубоковакуумной перегонке нефтей типа западно-сибирских выход утяжеленного вакуумного газойля 350–690°C составит 34,1 % (на нефть), что в 1,5 раза больше по сравнению с отбором традиционного вакуумного газойля 350–500°C (выход которого составляет 24,2 %). С другой стороны, процесс в насадочных колоннах можно осуществить в режиме обычной вакуумной перегонки, но с высокой четкостью погоноразделения, например, масляных дистиллятов. Низкое гидравлическое сопротивление регулярных насадок позволяет «вместить» в вакуумную колонну стандартных типоразмеров в 3–5 раза большее число теоретических тарелок. Возможен и такой вариант эксплуатации глубоковакуумной насадочной колонны, когда перегонка мазута осуществляется с пониженной температурой нагрева или без подачи водяного пара.

Отмеченное выше другое преимущество ПНК – возможность организации высокоплотного жидкостного орошения – исключительно важно для эксплуатации высокопроизводительных установок вакуумной или глубоковакуумной перегонки мазута, оборудованных колонной большого диаметра. Для сравнения сопоставим потребное количество жидкостного орошения применительно к вакуумным колоннам противоточного и перекрестноточного типов диаметром 8 м (площадью сечения $\approx 50 \text{ м}^2$). При противотоке для обеспечения даже пониженной плотности орошения $\approx 20 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$ требуется на орошение колонны $50 \times 20 = 1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ жидкости, что технически не просто осуществить. При этом весьма сложной проблемой становится организация равномерного распределения такого количества орошения по сечению колонны.

В ПНК, в отличие от противоточных колонн, насадочный слой занимает только часть ее горизонтального сечения площадью на порядок и более меньшую. В этом случае для организации жидкостного орошения в вакуумной ПНК аналогичного сечения потребуется $250 \text{ м}^3/\text{ч}$ жидкости, даже при плотности орошения $50 \text{ м}^3/\text{м}^2\text{ч}$, что энергетически выгоднее и технически проще. Ниже, на рис. 5.19 представлена принципиальная конструкция вакуумной перекрестноточной насадочной колонны, внедренной на АВТ–4 ПО «Салаватнефтеоргсинтез». Она предназначена для

вакуумной перегонки мазута арланской нефти с отбором широкого вакуумного газойля – сырья каталитического крекинга. Она представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат (ранее бездействующая вакуумная колонна) с расположением насадочных модулей внутри колонны по квадрату. Диаметр колонны 8 м, высота укрепляющей части около 16 м. В колонне смонтирован телескопический ввод сырья, улита, отбойник и шесть модулей из регулярной насадки УГНТУ. Четыре верхних модуля предназначены для конденсации вакуумного газойля, пятый является фракционирующим, а шестой служит для фильтрации и промывки паров. Для снижения крекинга в нижнюю часть колонны вводится охлажденный до 320°C и ниже гудрон в виде квенчинга. Поскольку паровые и жидкостные нагрузки в ПНК различны по высоте, насадочные модули выполнены различными по высоте и ширине в соответствии с допустимыми нагрузками по пару и жидкости. Предусмотрены циркуляционное орошение, рецикл затемненного продукта, надежные меры против засорения сетчатых блоков механическими примесями, против вибрации сетки и проскока брызгоуноса в вакуумный газойль.

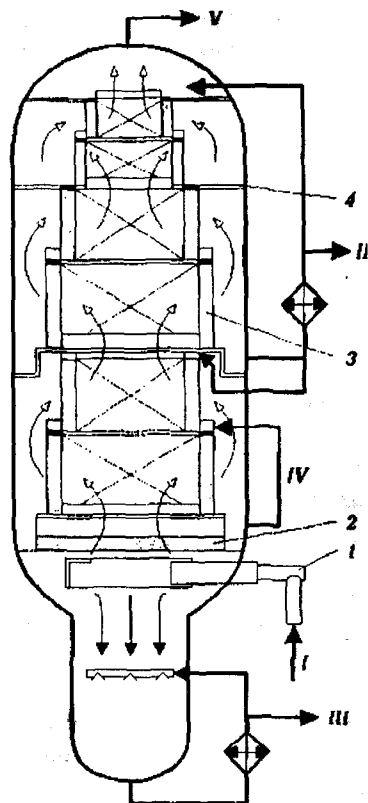


Рис. 5.19. Принципиальная конструкция вакуумной перекрестноточной насадочной колонны АВТ-4 ПО «Салаватнефтеоргсинтез»: 1 – телескопическая трансферная линия; 2 – горизонтальный отбойник; 3 – блок перекрестноточной регулярной насадки квадратного сечения; 4 – распределительная плита; I – мазут; II – вакуумный газойль; III – гудрон; IV – затемненный газойль; V – газы и пары.

Давление в зоне питания колонны составило 20–30 мм рт.ст. (27–40 ГПа), а температура верха – 50–70 °С; конденсация вакуумного газойля была почти полной: суточное количество конденсата легкой фракции (180–290 °С) в емкости – отделителе воды – составило менее 1 т. В зависимости от требуемой глубины переработки мазута ПНК может работать как с нагревом его в вакуумной печи, так и без нагрева за счет самоиспарения сырья в глубоком вакууме, а также в режиме сухой перегонки. Отбор вакуумного газойля ограничивался из-за высокой вязкости арланского гудрона и составлял 10–18 % на нефть.

5.3.7. Перекрестноточные насадочные колонны для четкого фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов

Перекрестноточные насадочные колонны (ПНК) в зависимости от количества устанавливаемых в них насадочных блоков и, следовательно, от достигаемого в зоне питания глубины вакуума можно использовать в следующих вариантах:

а) вариант глубоковакуумной перегонки с углубленным отбором, но менее четким фракционированием вакуумных дистиллятов, если ПНК оборудованы ограниченным числом теоретических ступеней контакта;

б) вариант обычной вакуумной перегонки, но с более высокой четкостью фракционирования отбираемых дистиллятов, когда ПНК оборудована большим числом теоретических ступеней контакта.

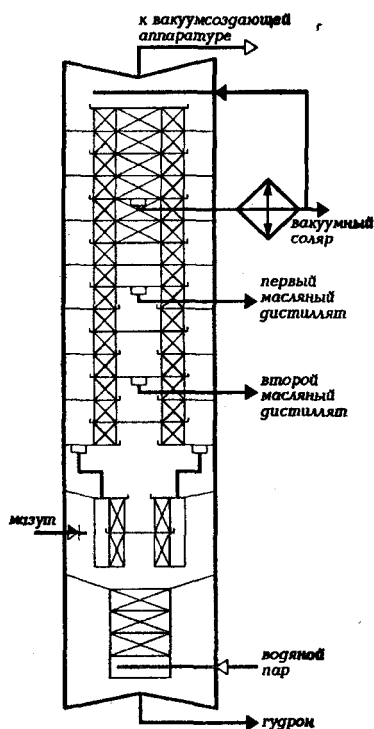


Рис. 5.20. Вакуумная перекрестноточная насадочная колонна для четкого фракционирования мазута на масляные дистилляты (авторы разработки К.Ф.Богатых и С.К.Чуракова)

Второй вариант особенно эффективен для фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов с более узким температурным интервалом выкипания за счет снижения налегания температур кипения смежных фракций.

На одном из НПЗ России («Орскнефтеоргсинтез») проведена реконструкция вакуумного блока установки АВТМ, где ранее отбор масляных дистиллятов осуществлялся по типовой двухколонной схеме с двухкратным испарением по дистилляту (см. рис. 5.17,б) с переводом ее на одноколонный вариант четкого фракционирования мазута в ПНК. Принципиальная конструкция этой колонны представлена на рис. 5.20.

При реконструкции вакуумной колонны было смонтировано 20 перекрестноточных насадочных блоков (из просечно-вытяжного листа конструкции УГНТУ с малым гидравлическим сопротивлением), в т.ч. 17 из которых – в укрепляющей части, что эквивалентно 10,8 теоретическим тарелкам (вместо 5,6 до реконструкции).

При эксплуатации реконструированной установки АВТМ были получены следующие результаты по работе ПНК и качеству продуктов разделения:

<i>Показатели</i>	<i>До реконструкции</i>	<i>После реконструкции</i>
Производительность, т/ч	46–48	55
Остаточное давление, мм рт.ст		
на верху колонны	40–70	40–60
в зоне питания	96–126	53–73
Температура, °С		
сырья	365–375	350–360
верха	165–175	165–175
низа	340–355	340–350
Расход, т/ч		
верхнего циркуляционного орошения	30–35	30–48
водяного пара	0,5–0,8	0,2–0,42
Число теоретических тарелок в укрепляющей секции	5,6	10,8
Отбор на нефть, % масс.		
I погон	8,6–9,0	10,0–10,4
II погон	9,0–9,5	13,0–15,6

Температурный интервал		
выкипания фракций, °С ($t_{95\%}^* - t_{5\%}^*$)		
I масляный погон	130–140	100–110
II масляный погон	150–160	105–125
Налегание масляных фракций, °С		
Температура вспышки, °С		
I масляный погон	175–178	184–190
II масляный погон	213–217	214–221
гудрон	247–268	260–290
Вязкость при 50 °С, сСт		
I масляный погон	10,5–14	11,7–17
II масляный погон	35–59	39–60
Цвет, ед. ЦНТ		
I масляный погон	1,5–2,0	1,5–2,0
II масляный погон	4,5–5,0	3,5–4,5

Как видно из приведенных выше данных, применением ПНК достигается значительная интенсификация процесса вакуумной перегонки на установках АВТМ. По сравнению с типовым двухколонным энергоемким вариантом вакуумной перегонки энергосберегающая технология четкого фракционирования мазута в одной перекрестноточной насадочной колонне имеет следующие достоинства:

- исключается из схемы вакуумной перегонки вторая трубчатая печь и вторая вакуумная колонна со всем сопутствующим оборудованием и вакуумсоздающей системой;
- температура нагрева мазута на входе в ПНК ниже на 10–15°С;
- расход водяного пара меньше в 2 раза;
- масляные дистилляты имеют более узкий фракционный состав: 100–110 вместо 130–140 °С;
- отбор масляных дистиллятов увеличивается с 18,5 до 25 % на нефть;
- производительность вакуумного блока увеличивается примерно на 10 %.

5.3.8. Конденсационно-вакуумсоздающие системы вакуумных колонн

Заданная глубина вакуума в вакуумных колоннах создается с помощью конденсационно-вакуумсоздающих систем (КВС) установок АВТ путем конденсации паров, уходящих с верха колонн, и эжектирования неконденсирующихся газов и паров (водяной пар, H₂S,

CO₂, легкие фракции и продукты термического распада сырья и воздух, поступающий через неплотности КВС).

Конденсационно-вакуумсоздающая система современных установок АВТ состоит из системы конденсации, системы вакуумных насосов, барометрической трубы, газосепаратора и сборника конденсата.

Для конденсации паров на практике применяются следующие два способа (рис. 5.21):

- 1) конденсация с ректификацией в верхней секции вакуумной колонны посредством
 - верхнего циркуляционного орошения (ВЦО) или (и)
 - острого орошения (ОО);
- 2) конденсация без ректификации вне колонны в выносных конденсаторах-холодильниках:
 - поверхностного типа (ПКХ) теплообменом с водой или воздухом;
 - барометрического типа (БКС) смешением с водой или газодом, выполняющим роль хладагента и абсорбента;
 - в межступенчатых конденсаторах водой, устанавливаемых непосредственно в парожекторных насосах (ПЭК).

Для создания достаточно глубокого вакуума в колонне не обязательно использование одновременно всех перечисленных выше способов конденсации. Так, не обязательно включение в КВС обоих способов конденсации паров с ректификацией в верхней секции колонны: для этой цели вполне достаточно одного из двух способов. Однако ВЦО значительно предпочтительнее и находит более широкое

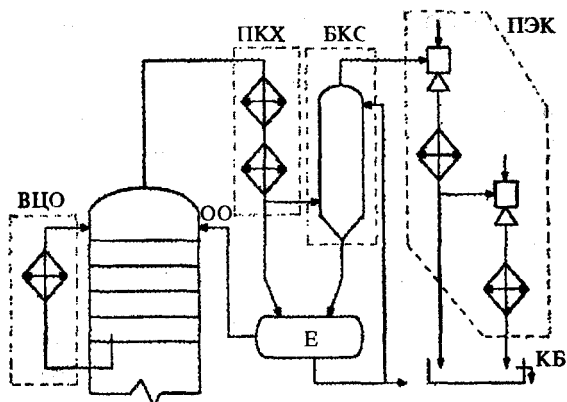


Рис. 5.21. Основные способы конденсации паров, применяемые в конденсационно-вакуумсоздающих системах вакуумных колонн: ВЦО – верхним циркуляционным орошением; ОО – острым орошением; ПКХ – в поверхностных конденсаторах-холодильниках; БКС – в барометрических конденсаторах-холодильниках; ПЭК – в промежуточных конденсаторах парожекторного насоса; Е – емкость-сепаратор; КБ – колодец барометрический

применение, поскольку по сравнению с ОО позволяет более полно утилизировать тепло конденсации паров, поддерживать на верху вакуумной колонны оптимально низкую температуру в пределах 60–80°С, тем самым значительно уменьшить объем паров и газов. Из способов конденсации паров без ректификации вне колонны на установках АВТ старых поколений применялись преимущественно барометрические конденсаторы смешения, характеризующиеся низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью теплообмена, кроме того, при этом отпадает необходимость в использовании газосепаратора. Существенный недостаток БКС – загрязнение нефтепродуктом и сероводородом оборотной воды при использовании последней как хладагента. В этой связи более перспективно использование в качестве хладагента и одновременно абсорбента охлажденного вакуумного газойля. По экологическим требованиям в КВС современных высокопроизводительных установок АВТ, как правило, входят только поверхностные конденсаторы-холодильники в сочетании с газосепаратором.

В качестве вакуум-насосов в настоящее время применяют струйные насосы – одно- и преимущественно двух- или трехступенчатые эжекторы на водяном паре и промежуточной его конденсацией (ПЭН). Пароэжекционные вакуумные насосы обладают рядом принципиальных недостатков (низкий коэффициент полезного действия, значительный расход водяного пара и охлажденной воды для его конденсации, загрязнение охлаждающей воды и воздушного бассейна и т.д.).

По признаку связи с окружающей средой различают сборники конденсата открытого типа – барометрические колодцы (БК) и закрытого типа – емкости-сепараторы (Е). Вместо широко использовавшихся ранее барометрических колодцев на современных установках АВТ применяют сборники преимущественно закрытого типа, обеспечивающие более высокую экологическую безопасность для обслуживающего персонала.

КВС установок АВТ обязательно включают барометрическую трубу (БТ) высотой не менее 10 м, которая выполняет роль гидрозатвора между окружающей средой и вакуумной колонной.

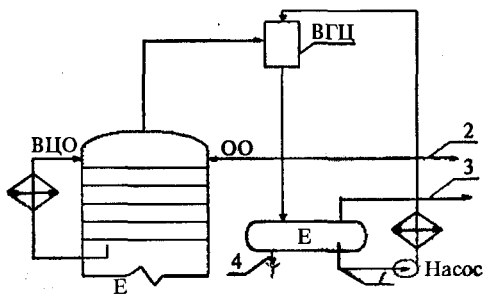
Глубина вакуума в колоннах при прочих идентичных условиях зависит в значительной степени от температуры хладагента, подаваемого в выносные конденсаторы-холодильники. При вакуумной перегонке с водяным паром остаточное давление в колонне не мо-

жет быть меньше давления насыщенных паров воды при температуре их конденсации:

Температура воды, °С	10	15	20	25	30	40	50
Давление насыщенных паров воды, гПа	1,25	17,1	23,4	32,2	42,5	74	124

Поэтому обычно летом вакуум падает, а зимой повышается. Практически давление вверху колонны больше вышеуказанных цифр на величину гидравлического сопротивления потоков паров в трубопроводах и выносных конденсаторах-холодильниках.

В последние годы на вакуумных колоннах ряда НПЗ (Московском, Мозырском, Мажейкяйском, Комсомольском, «Уфанефтехиме» и др.) внедрена и успешно эксплуатируется новая высокоэффективная экологически чистая КВС с использованием жидкостного струйного устройства – вакуумного гидроциркуляционного (ВГЦ) агрегата. В ВГЦ агрегате конденсация паров и охлаждение газов осуществляется не водой, а охлаждающей рабочей жидкостью (примени-



тельно к АВТ – газойлевой фракцией, отводимой из вакуумной колонны). По сравнению с традиционным способом создания вакуума с использованием паровых эжекторов КВС на базе ВГЦ агрегатов обладает следующими преимуществами:

- не требует для своей работы расхода воды и пара;
- экологически безопасно, работает с низким уровнем шума, не образует загрязненных сточных вод;
- создает более глубокий вакуум (до 67 Па или 0,5 мм рт.ст.);
- полностью исключает потери нефтепродуктов и газов, отходящих с верха вакуумной колонны;

- значительно уменьшает потребление энергии и эксплуатационные затраты на тонну сырья;
- позволяет дожимать газы разложения до давления, необходимого для подачи их до установок сероочистки.

Принципиальная технологическая схема КВС для перспективных установок АВТ с использованием ВГУ агрегатов приведена на рис. 5.22.

5.3.9. Фракционирование углеводородных газов нефтепереработки

Процессы газодифракционирования предназначены для получения из нефтезаводских газов индивидуальных низкомолекулярных углеводородов C₁–C₆ (как предельных, так и непредельных, нормального или изостроения) или их фракций высокой чистоты, являющихся

Таблица 5.4

Состав газов различных процессов переработки ромашкинской нефти, % масс.

Компонент	Газы процессов переработки						Сжиженные газы стабилизации			
	АВТ	КР	ГО диз-топлива	ЗК	пиролиз	КК	АВТ	КР	КК	ЗК
Водород	-	5,50	-	0,40	16,00	2,50	-	-	-	-
Метан	2,65	12,50	34,00	32,50	34,40	11,00	-	-	-	-
Этилен	-	-	-	4,50	29,30	6,00	-	-	0,12	3,50
Этан	13,32	24,50	24,50	21,50	5,00	8,00	0,80	1,60	0,84	5,00
Пропилен	-	-	-	4,00	10,50	22,00	-	-	23,00	7,50
Пропан	41,29	32,00	20,50	15,00	0,20	12,50	21,70	46,90	7,89	6,60
Изобутилен	-	-	-	2,20	1,30	6,00	-	-	19,81	2,15
н-Бутилен	-	-	-	4,40	1,20	14,00	-	-	18,81	6,60
Изобутан	8,02	11,00	21,00	7,00	-	14,00	14,80	26,20	17,47	12,90
н-Бутан	24,50	14,50	-	8,50	0,50	4,00	48,20	21,10	4,14	15,50
Амилены	-	-	-	-	-	-	-	-	3,07	13,25
Изопентан	5,05	-	-	-	-	-	8,10	2,20	4,43	2,10
н-Пентан	3,27	-	-	-	-	-	3,50	2,00	0,90	11,50
Гексаны и выше	1,90	-	-	-	-	-	2,90	-	0,06	13,00
Примеси	-	-	-	-	1,50	-	-	-	0,09	0,75

компонентами высокооктановых автобензинов, ценным нефтехимическим сырьем, а также сырьем для процессов алкилирования и производств метилтретбутилового эфира и т.д.

Источником углеводородных газов на НПЗ являются газы, выделяющиеся из нефти на установках АТ, АВТ и образующиеся в термодеструктивных или каталитических процессах переработки нефтяного сырья, а также газы стабилизации нестабильных бензинов (табл. 5.4).

В зависимости от химического состава различают предельные и непредельные газы. Предельные углеводородные газы получают на установках перегонки нефти и гидрокаталитической переработки (каталитического риформинга, гидроочистки, гидрокрекинга) нефтяного сырья. В состав непредельных газов, получающихся при термодеструктивной и термокаталитической переработке нефтяного сырья (в процессах каталитического крекинга, пиролиза, коксования и др.), входят низкомолекулярные моно-, иногда диолефины как нормального, так и изостроения.

Как правило, предельные и непредельные углеводородные газы на НПЗ перерабатываются отдельно вследствие их различного назначения. При фракционировании предельных газов получают следующие узкие углеводородные фракции:

- метан-этановую (сухой газ), иногда этановую, которую используют как сырье пиролиза или в качестве хладоагента на установках глубокой депарафинизации масел и т.д.;

- пропановую, используемую как сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ и хладоагент для производственных установок;

- изобутановую, являющуюся сырьем установок алкилирования, производств синтетического каучука;

- бутановую для получения бутадиена или используемую как бытовой сжиженный газ и как компонент автобензинов для регулирования их пусковых свойств;

- изопентановую, которая служит сырьем для производства изопренового каучука и высокооктановым компонентом автобензинов;

- пентановую фракцию – сырье для процессов пиролиза, изомеризации и т.д. Иногда смесь пентанов и более тяжелых углеводородов не разделяют на фракции, а используют как газовый бензин.

На ГФУ непредельных газов из олефинсодержащих потоков выделяются следующие фракции:

– пропан-пропиленовая – сырье процессов полимеризации и алкилирования, нефтехимических производств;

– бутан-бутиленовая – сырье установок алкилирования для производств метилэтилкетона, полиизобутилена, синтетического каучука и др.;

– этан-этиленовая и пентан-амиленовая фракции, используемые как нефтехимическое сырье.

Получаемые на ГФУ фракции углеводородных газов должны по качеству соответствовать техническим условиям на эти нефтепродукты.

До фракционирования углеводородные газы направляются вначале в блоки очистки от сероводорода и осушки.

На нефте- и газоперерабатывающих заводах наибольшее распространение получили следующие физические процессы разделения углеводородных газов на индивидуальные или узкие технические фракции: конденсация, компрессия, ректификация и абсорбция. На ГФУ эти процессы комбинируются в различных сочетаниях.

Компрессия и конденсация — процессы сжатия газа компрессорами и охлаждения его в холодильниках с образованием двухфазной системы газа и жидкости. С повышением давления и понижением температуры выход жидкой фазы возрастает, причем сконденсировавшиеся углеводороды облегчают переход легких компонентов в жидкое состояние, растворяя их. Обычно применяют многоступенчатые (2, 3 и более) системы компрессии и охлаждения, используя в качестве хладагентов воду, воздух, испаряющиеся аммиак, пропан или этан. Разделение сжатых и охлажденных газов осуществляют в газосепараторах, откуда конденсат и газ направляют на дальнейшее фракционирование методами ректификации или абсорбции.

Абсорбция – процесс разделения газовых смесей, основанный на избирательном поглощении отдельных компонентов сырья жидким поглотителем – абсорбентом. Растворимость углеводородов в абсорбенте возрастает с повышением давления, ростом молекулярной массы и понижением температуры процесса ниже критической температуры абсорбируемого газа.

Абсорбция – обратимый процесс, и на этом основано выделение поглощенного газа из жидкости – десорбция. Сочетание абсорбции с десорбцией позволяет многократно применять поглотитель и выделять из него поглощенный компонент. Для десорбции благоприятны

условия, противоположные тем, при которых проводят абсорбцию, то есть повышенная температура и низкое давление. Наилучшим абсорбентом для углеводородных газов являются близкие им по строению и молекулярной массе жидкие углеводороды, например, бензиновая или керосиновая фракции.

Ректификация является завершающей стадией разделения углеводородных газов. Особенность ректификации сжиженных газов, по сравнению с ректификацией нефтяных фракций, – необходимость разделения очень близких по температуре кипения компонентов или фракций сырья при высокой четкости фракционирования. Так, разница между температурами кипения этана и этилена составляет 15°С. Наиболее трудно разделить бутан-бутиленовую фракцию: температура кипения изобутана при нормальном давлении составляет 11,7°С, изобутилена – 6,9, бутена – 1 – 6,29, а н-бутана – 0,5 °С.

Ректификацию сжиженных газов приходится проводить при повышенных давлениях в колоннах, поскольку для создания жидкостного орошения необходимо сконденсировать верхние продукты колонн в обычных воздушных и водяных холодильниках, не прибегая к искусственному холоду.

Конкретный выбор схемы (последовательности) разделения, температуры, давления и числа тарелок в колоннах определяется составом исходной газовой смеси, требуемой чистотой и заданным ассортиментом получаемых продуктов.

На НПЗ для разделения нефтезаводских газов применяются преимущественно 2 типа газодифференцирующих установок, в каждый из которых входят блоки компрессии и конденсации: ректификационный – сокращенно ГФУ, и абсорбционно-ректификационный – АГФУ. На рис.5.23 и 5.24 приведены принципиальные схемы ГФУ для разделения предельных газов и АГФУ для фракционирования жирного газа и стабилизации бензина каталитического крекинга (на схемах не показаны блоки сероочистки, осушки, компрессии и конденсации). В блоке ректификации ГФУ (см. рис.5.23) из углеводородного газового сырья сначала в дезтанизаторе 1 извлекают сухой газ, состоящий из метана и этана. На верху колонны 1 поддерживают низкую температуру подачей орошения, охлаждаемого в аммиачном конденсаторе-холодильнике. Кубовый остаток дезтанизатора поступает в пропановую колонну 2, где разделяется на пропановую фракцию, выводимую с верха этой колонны, и смесь углеводородов

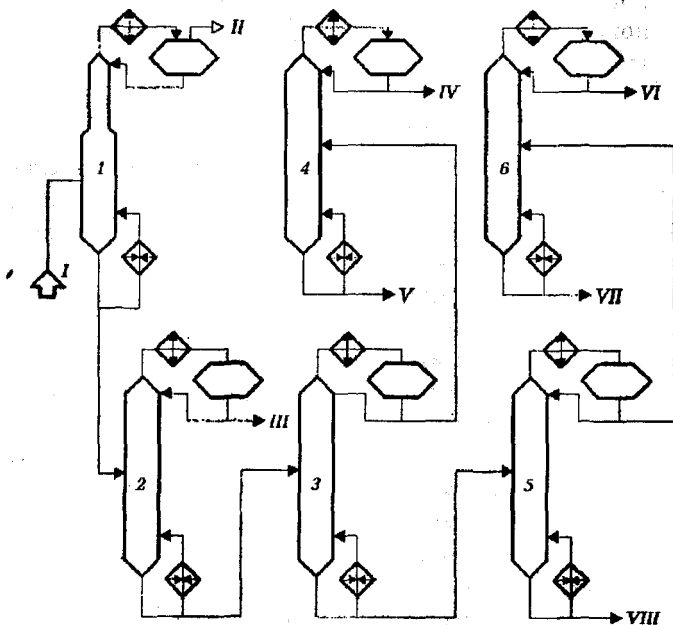


Рис. 5.23. Принципиальная схема газодифференцирующей установки (ГФУ): 1 – деэтанализатор; 2 – пропановая колонна; 3 – бутановая колонна; 4 – изобутановая колонна; 5 – пентановая колонна; 6 – изопентановая колонна; I – сырье; II – сухой газ; III – пропановая фракция; IV – изобутановая фракция; V – бутановая фракция; VI – изопентановая фракция; VII – пентановая фракция; VIII – фракция C_4 и выше

родов C_4 и выше, направляемую в бутановую колонну 3. Ректификацией этой колонны является смесь бутанов, которая в изобутановой колонне 4 разделяется на изобутановую и бутановую фракции. Кубовый продукт колонны 3 подается далее в пентановую колонну 5, где в виде верхнего ректификата выводится смесь пентанов, которая в изопентановой колонне 5 разделяется на *n*-пентан и изопентан. Нижний продукт колонны 5 – фракция C_6 и выше – выводится с установки.

Для деэтанализации газов каталитического крекинга на установках АГФУ (см. рис.5.24) используется фракционирующий абсорбер 1. Он представляет собой комбинированную колонну абсорбер–десорбер. В верхней части фракционирующего абсорбера происходит абсорбция, то есть поглощение из газов целевых

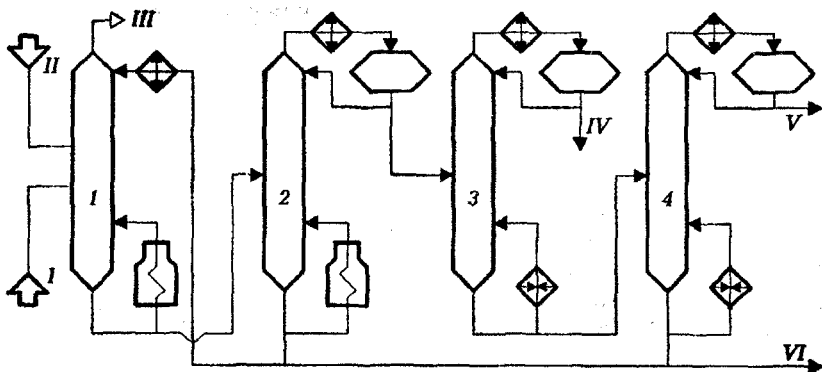


Рис. 5.24. Принципиальная схема абсорбционно-газофракционирующей установки (АГФУ): 1 – фракционирующий абсорбер; 2 – стабилизационная колонна; 3 – пропановая колонна; 4 – бутановая колонна; I – очищенный жирный газ; II – нестабильный бензин; III – сухой газ; IV – пропан-пропиленовая фракция; V – бутан-бутиленовая фракция; VI – стабильный бензин

компонентов (C_3 и выше), а в нижней – частичная регенерация абсорбента за счет подводимого тепла. В качестве основного абсорбента на АГФУ используется нестабильный бензин каталитического крекинга. Для доабсорбции унесенных сухим газом бензиновых фракций в верхнюю часть фракционирующего абсорбера подается стабилизированный (в колонне 4) бензин. Абсорбер оборудован системой циркуляционных орошений для съема тепла абсорбции (на рис.5.24 не показана). Тепло в низ абсорбера подается с помощью «горячей струи». С верха фракционирующего абсорбера 1 выводится сухой газ (C_1-C_2), а с низа вместе с тощим абсорбентом выводятся углеводороды C_3 и выше. Дезтанизированный бензин, насыщенный углеводородами C_3 и выше, после подогрева в теплообменнике подается в стабилизационную колонну 2, нижним продуктом которой является стабильный бензин, а верхним – головка стабилизации. Из нее (иногда после сероочистки) в пропановой колонне 3 выделяют пропан-пропиленовую фракцию. Кубовый продукт пропановой колонны разделяется в бутановой колонне 4 на бутан-бутиленовую фракцию и остаток (C_5 и выше), который объединяется со стабильным бензином.

В табл. 5.5 и 5.6 приведен технологический режим ректификационных колонн установок ГФУ и АГФУ.

Известно, что затраты при ректификации определяются преимущественно флегмовым числом и числом тарелок в колонне. Для близкокипящих компонентов с малой относительной летучестью эти параметры особенно велики. Поэтому из общих капитальных и эксплуатационных затрат на газофракционирование существенная (около половины) часть приходится на разделение фракций iC_4-nC_4 и iC_5-nC_5 . В этой связи на НПЗ часто ограничиваются фракционированием предельных газов без разделения фракций C_4 и выше.

Таблица 5.5

Технологический режим колонн ГФУ

Ректификационная колонна*	Давление, МПа	Температура, °С	
		верха	низа
Дезанизатор (1)	2,6 - 2,8	25 - 30	110 - 115
Пропановая (2)	1,2 - 1,4	62 - 68	145 - 155
Бутановая (3)	2,0 - 2,2	58 - 65	110 - 115
Изобутановая (4)	1,0 - 1,2	65 - 70	80 - 85
Пентановая (5)	0,3 - 0,4	75 - 80	120 - 125
Изопентановая (6)	0,35 - 0,45	78 - 85	95 - 100

* Общее число тарелок – от 390 до 720.

Таблица 5.6

Технологический режим колонн АГФУ

Параметр	Ректификационные колонны			
	1	2	3	4
Давление, МПа	1,35	0,93	1,73	0,59
Температура, °С:				
верха	35	78	44	48
питания	40	150	86	61
низа	130	218	107	106
Число тарелок	60	60	60	60
Флегмовое число	-	2	3	3

Вопросы

1. С какой целью осуществляют промышленную подготовку нефти?
2. В каких пределах нормируется содержание воды и хлористых солей в нефтях, поставляемых с промыслов на НПЗ?
3. Напишите реакции сероводородной и хлористоводородной коррозии нефтеаппаратуры.
4. Как осуществляют сбор и первичную подготовку промышленной нефти?
5. Каково назначение стабилизации промышленной нефти? Приведите принципиальную технологическую схему установки.
6. Что такое нефтяная эмульсия? Укажите типы эмульсий.
7. Какие типы деэмульгаторов можете перечислить? Объясните механизм их действия.
8. Дайте краткую характеристику промышленным деэмульгаторам.
9. Какова физическая сущность тепловой и электрообработки нефтяных эмульсий?
10. Укажите достоинства и недостатки различных типов электродегидраторов.
11. Приведите технологическую схему установки (секции) ЭЛОУ.
12. Сформулируйте основные требования к качеству горючих газов и приведите их классификацию.
13. Как осуществляют осушку горючих газов?
14. Как осуществляют очистку горючих газов от сероводорода и диоксида углерода? Приведите принципиальную технологическую схему установки аминной очистки газов.
15. Какова движущая сила в массообменных процессах? Дайте их классификацию.
16. Охарактеризуйте процесс перегонки с ректификацией. Дайте классификацию и принцип работы ректификационных колонн.
17. Дайте определение понятиям: четкость погоноразделения, флегмовое число, паровое число и число тарелок.
18. Укажите особенности нефти как сырья для ректификации.
19. Как регулируют температурный режим ректификационных колонн?

20. Каковы оптимальные значения давления и температуры в ректификационных колоннах?

21. По каким уравнениям проводят расчет температур нагрева сырья и выводимых из колонн погонов?

22. Укажите особенности перегонки нефтяного сырья с водяным паром.

23. Дайте классификацию контактных устройств массообменных процессов и их краткую характеристику.

24. По каким показателям оценивают и выбирают контактные устройства.

25. Укажите типы насадочных контактных устройств, их недостатки и достоинства.

26. Приведите принципиальную технологическую схему блока атмосферной перегонки установки ЭЛОУ – АВТ – 6.

27. Каково назначение и особенности процесса вакуумной перегонки мазута?

28. Какие требования предъявляются к качеству вакуумного газойля и как они обеспечиваются?

29. Приведите принципиальную схему блока вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ – АВТ – 6.

30. Почему подвергают стабилизации и вторичной перегонке прямыегонные бензины?

31. Почему применяется повышенное давление в стабилизационных колоннах?

32. Приведите принципиальную схему блока стабилизации и вторичной перегонки установки ЭЛОУ – АВТ – 6.

33. Приведите принципиальную схему одно- и двухколонной вакуумной перегонки по масляному варианту.

34. Объясните причины широкого применения вакуумных колонн с регулярными насадками?

35. Укажите достоинства перекрестноточных насадочных вакуумных колонн.

36. Приведите принципиальную конструкцию вакуумной перекрестноточной насадочной колонны АВТ и объясните принцип ее работы.

37. Приведите принципиальную конструкцию вакуумной рекректноточной насадочной колонны для четкого фракционирования мазута на масляные дистилляты и укажите ее достоинства.

38. Приведите принципиальную схему типовых и перспективных конденсационно-вакуумсоздающих систем вакуумных колонн.

39. На какие компоненты фракционируют предельные и непредельные газы нефтепереработки?

40. Какие процессы применяются при фракционировании газов?

41. Приведите принципиальную схему ГФУ для разделения предельных углеводородных газов и укажите параметры колонн.

42. Приведите принципиальную схему АГФУ для разделения газов каталитического крекинга и укажите параметры колонн.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Введение

Назначение, классификация, основные показатели, сорта и химмотологические требования к качеству смазочных масел изложены в гл. 4 §5.

Практически любое смазочное масло представляет собой масляную основу – базовое масло, в которое вводят присадки разного функционального назначения.

Масляная основа нефтяных смазочных масел представляет собой сложную смесь высококипящих углеводородов с числом углеродных атомов 20–60 (молекулярной массы 300–750), выкипающих в интервале 300–650 °С. Сырьем для их производства является мазут, а главным процессом – вакуумная перегонка, в результате которой получают узкие масляные фракции (от 1 до 4) и гудрон. В этих фракциях содержатся: парафиновые углеводороды (алканы нормального и изостроения); нафтеновые углеводороды (цикланы), содержащие пяти- и шестичленные кольца с парафиновыми цепями разной длины; ароматические углеводороды (арены моно- и полициклические); гибридные углеводороды, а также смолисто-асфальтеновые вещества и серо-, азот- и кислородсодержащие гетероорганические соединения (см. гл.3). В исходных масляных фракциях нефти содержатся компоненты, составляющие основу базовых масел, и так называемые нежелательные компоненты, ухудшающие физико-химические и эксплуатационные свойства товарных масел, такие, как смолисто-асфальтеновые, полициклические ароматические и высокомолекулярные парафиновые углеводороды. Поэтому технология производства базовой основы смазочных масел основана на избирательном удалении из масляных фракций нежелательных углеводородов при максимально возможном сохранении компонентов, обеспечивающих

требуемые физико-химические и эксплуатационные свойства конечных товарных масел.

Методы удаления нежелательных компонентов, то есть очистки масляных фракций, делятся на химические и физические.

При химической очистке используют реагенты (щелочь, кислоту, водород), химически взаимодействующие с удаляемыми компонентами. Наиболее старыми, но до сих пор используемыми методами являются сернокислотная и щелочная очистки. В процессе сернокислотной очистки из исходного сырья удаляются преимущественно смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды. Кислые вещества, остающиеся в очищенном масле после удаления кислого гудрона, удаляют обработкой водным раствором щелочи или контактированием с отбеливающими землями. При гидрогенизационных методах очистки требуемое качество масел достигается химическим преобразованием нежелательных компонентов сырья в углеводороды нужной структуры.

Физические методы очистки масел предусматривают разделение масляной фракции на две части без изменения химического строения углеводородов исходного сырья.

Из массообменных процессов фракционирования многокомпонентных смесей в производствах смазочных масел наибольшее распространение получили экстракционные процессы, основанные на использовании различной растворимости углеводородов в растворителях. В этих процессах фракционирование масляного сырья осуществляется не по температурным пределам кипения, а по химическому углеводородному составу. Одни групповые химические компоненты сырья хорошо растворяются в выбранном для данного экстракционного процесса растворителе, а другие, наоборот, плохо или совсем не растворяются.

6.1. Основные понятия и определения экстракционных процессов

Целевое назначение экстракционных процессов масляных производств – удаление из исходного сырья низкоиндексных и коксогенных компонентов, таких, как смолисто-асфальтеновые и полициклические углеводороды, а также высокоплавких парафинов, ухуд-

шающих низкотемпературные свойства товарных масел. В производстве нефтяных смазочных масел применяются следующие 3 типа экстракционных процессов: деасфальтизация гудронов, селективная очистка деасфальтизированных гудронов и масляных дистиллятов и депарафинизация экстрактивной кристаллизацией.

Из технологических параметров экстракционных процессов наибольшее значение имеют температура экстракции, соотношение растворитель:сырье (кратность растворителя) и являющаяся функцией этих параметров критическая температура растворения.

Критическая температура растворения (КТР). При смешении сырья с растворителем при постоянной температуре вначале происходит полное растворение растворителя в сырье. При дальнейшем увеличении кратности растворителя образуется дисперсная (гетерогенная) система, состоящая из двух фаз: одна из них – дисперсионная среда, представляющая собой растворитель с растворенными компонентами, а другая – дисперсная фаза – нерастворенные компоненты с растворителем. При значительной кратности растворителя может происходить полная растворимость сырья.

При неизменной кратности растворителя с повышением температуры увеличивается содержание растворенных компонентов сырья и при достижении определенной температуры, называемой КТР, и выше этой температуры сырье полностью смешивается с растворителем, образуя гомогенную, то есть однофазную систему. Кривая растворимости масляного сырья в растворителях может быть различной в зависимости от качества сырья и типа растворителя. На рис. 6.1 представлена в качестве примера типичная кривая раство-

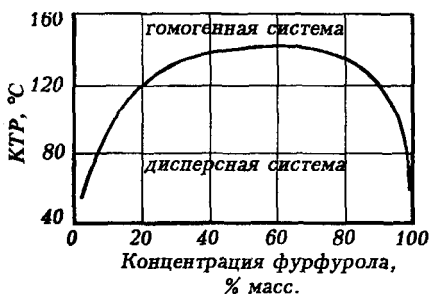


Рис. 6.1. Зависимость КТР для системы «масло из парафинистой нефти – фурфуrol»

римости масляного дистиллята парафинистой нефти в фурфуrolе: внутри этой кривой находится область существования двух фаз, вне ее – область полной взаимной растворимости.

Разделение исходного сырья на групповые химические компоненты при помощи экстракции может быть осуществлено лишь

при условии образования дисперсной системы, что обеспечивается соответствующим выбором температуры экстракции и кратности растворителя.

Разделение образующихся фаз осуществляется по разности их плотностей в экстрактных аппаратах (преимущественно в противоточных колоннах тарельчатого, насадочного или роторного типа) и путем фильтрации.

В масляных производствах после отгонки растворителей из обеих фаз получают полупродукты под следующими названиями:

	<i>Из дисперсионной среды</i>	<i>Из дисперсной фазы</i>
<i>Деасфальтизация</i>	<i>деасфальтизат</i>	<i>асфальтит</i>
<i>Селективная очистка</i>	<i>экстракт</i>	<i>рафинат</i>
<i>Депарафинизация кристаллизацией</i>	<i>депарафинизат</i>	<i>гач или петролатум</i>

Растворяющая способность и избирательность растворителя – два основных эксплуатационных свойства, которые являются решающими при выборе эффективного растворителя для экстракционных процессов.

Растворяющая способность – показатель, характеризующий абсолютную растворимость компонентов масляных фракций в определенном количестве растворителя. Общепринятой единой методики для определения растворяющей способности растворителей до сих пор нет. Принято этот показатель оценивать:

- 1) по выходу растворенного компонента сырья при одинаковой кратности растворителя;
- 2) по значению КТР при одинаковой кратности растворителя;
- 3) количеством растворителя, необходимым для извлечения одного и того же растворенного компонента сырья.

Из приведенных ниже в качестве примера сопоставительных данных видно, что из двух растворителей большей растворяющей способностью обладает нитробензол, имеющий при постоянном расходе растворителя меньшую КТР и обеспечивающий больший выход растворенного компонента, а также одинаковый выход растворенных компонентов при в 4,5 раза меньшем расходе растворителя по сравнению с анилином.

Растворитель	Расход растворителя, % масс.	КТР, °С	Выход растворенных компонентов, % масс.
Анилин	200	56	20,8
Нитробензол	200	34	48,8
Анилин	200		15
Нитробензол	45		15

Избирательность (селективность) характеризует способность растворителя растворять только компоненты определенной структуры сырья, что позволяет четко разделять исходное сырье на отдельные групповые химические компоненты.

Для оценки избирательной способности растворителей в настоящее время также нет единой методики. Об избирательности растворителя можно судить по разности (градиенту) таких показателей, как плотность, индекс вязкости, коэффициент преломления или анилиновая точка.

Применительно к процессам селективной очистки масел пользуются коэффициентом распределения K , определяемым из соотношения объемных концентраций извлекаемых компонентов в экстракте ($C_{\text{экс}}$) и рафинате ($C_{\text{раф}}$): $K = C_{\text{экс}}/C_{\text{раф}}$.

Для характеристики избирательности растворителя для этого же процесса можно пользоваться уравнением А.З. Биккулова:

$$\text{Избирательность} = (A_{\text{экс}} - B_{\text{раф}})/(A_{\text{раф}} - B_{\text{экс}}),$$

где $A_{\text{экс}}$, $A_{\text{раф}}$ и $B_{\text{экс}}$, $B_{\text{раф}}$ – содержание в экстракте и рафинате соответственно ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов.

Показатели избирательности могут быть использованы только для сравнения растворителей при их выборе для тех или иных целей, но непригодны при расчетах экстракционных процессов.

Как правило, растворяющая и избирательная способности растворителей антибатны, и обычно рост одного показателя ведет к снижению другого. Поэтому при выборе растворителя приходится принимать компромиссные решения.

Растворяющая способность и избирательность для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как от технологических условий экстракционных процессов, так и от химического состава сырья.

Требования к растворителям. В качестве избирательных растворителей предложено большое количество различных органических

и неорганических соединений, однако сложный комплекс требований, предъявляемых к экстрагентам, ограничивает возможность использования многих из них для промышленных экстракционных процессов.

Промышленные экстрагенты должны обладать прежде всего следующими эксплуатационными свойствами:

- оптимальной растворяющей способностью и высокой избирательностью в достаточно широком интервале температур (эти показатели обуславливают выход и качество целевых продуктов);

- низкими теплотой испарения и температурой кипения по сравнению с сырьем, что позволяет уменьшить энергетические затраты на регенерацию растворителей;

- достаточно высокой разностью плотностей с исходным сырьем и низкой вязкостью для облегчения процесса разделения гетерогенных фаз образующейся дисперсной системы.

Кроме того, они должны быть дешевыми и недефицитными, а также удовлетворять следующим экологическим требованиям:

- должны иметь высокие химическую и термическую стабильности;

- должны быть нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными;

- не должны вызывать коррозии аппаратуры.

Растворителям отдельных экстракционных процессов предъявляется дополнительно ряд специфических требований. Так, растворители процессов депарафинизации кристаллизацией должны:

- иметь низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизоваться при температуре депарафинизации и не забивать филь- тровальную ткань;

- обеспечивать минимальную разность между температурами застывания депарафинизата и конечного охлаждения смеси растворителя с сырьем;

- способствовать образованию крупных кристаллов твердых парафинов, обеспечивающих хорошее фильтрование.

Растворители процессов деасфальтизации должны:

- обладать хорошей коагулирующей способностью;

- иметь не слишком низкую температуру кипения для проведения процесса экстракции при пониженных давлениях;

- не должны или должны плохо растворять смолисто-асфальтеновые углеводороды нефтяных остатков.

Определенное значение имеют также поверхностное натяжение, теплоемкость, критическая температура и давление и другие показатели растворителей.

Из анализа вышеприведенных требований к качеству экстрагентов можно констатировать, что практически невозможно рекомендовать универсальный растворитель для всех видов сырья и для всех экстракционных процессов. В этой связи приходится довольствоваться узким ассортиментом растворителей для отдельных экстракционных процессов. Так, в процессах деасфальтизации гудронов широко применялись и применяются низкомолекулярные алканы, такие, как этан, пропан, бутан, пентан и легкий бензин, являющиеся слабыми растворителями, плохо растворяющими смолисто-асфальтеновые соединения нефтяных остатков. В процессах селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов применялись сернистый ангидрид, анилин, нитробензол, хлорекс, фенол, фурфурол, крезол и N-метилпирролидон. В процессах депарафинизации кристаллизацией наибольшее применение нашли ацетон, бензол, толуол, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, дихлорэтан, метиленхлорид.

Типы экстракционных аппаратов. Процессы экстракций отличаются в конкретных случаях используемыми растворителями и технологическими параметрами, но подчиняются общим закономерностям массообменных процессов и осуществляются в типовых аппаратах, называемых экстракторами.

Эффективность экстрактора при прочих равных условиях зависит от совершенствования контактирования исходной жидкой смеси и растворителя, а также от четкости разделения полученной гетерогенной смеси. Большая поверхность контакта достигается диспергированием одной из жидких фаз, а четкость разделения (расслоения) – обособленными гравитационными отстойниками, совмещением специальных расслаивающих устройств со смесительными в одном корпусе или созданием центробежных сил.

К экстракторам предъявляют также ряд других требований: высокая удельная производительность, простота и надежность конструкции, малая металлоемкость, низкий расход энергии и др. Поиски оптимального экстрактора обусловили появление многочисленных конструкций этого аппарата, из которых наибольшее применение в производстве масел получили колонные экстракторы непрерывного противоточного контактирования фаз.

В качестве критерия эффективности экстракторов преимущественно используют, как и в ректификационных колоннах, число теоретических тарелок, которое определяют путем сравнения кривых зависимости разности показателей качества (коксуемости, преломления, анилиновой точки, вязкости и др.) исходного сырья и продукта экстракции методом периодического противотока.

По сравнению с ректификацией в экстракционных процессах для получения целевого продукта заданного качества с его отбором, близким к потенциальному, требуется значительно меньшее число теоретических тарелок. Так, в экстракционных процессах масляных производств считается вполне достаточным 5 – 7 теоретических тарелок.

В зависимости от типа растворителя экстракторы подразделяются на следующие два типа: с верхней и нижней подачей растворителя.

Экстракторы 1-го типа применяются в тех случаях, когда используют более плотный, по сравнению с сырьем, растворитель, как, например, фенол, фурфурол, N-метилпирролидон и др.

Экстракторы 2-го типа с нижней подачей более легкого, чем сырье, растворителя применяют в процессах деасфальтизации пропаном, бутаном или легким бензином.

В настоящее время в производствах смазочных масел эксплуатируются экстракционные колонны разных поколений: от старых насадочных (с кольцами Рашига) до тарельчатых с более эффективными контактными устройствами или экстракторов с регулярными насадками. В последние годы находят применение экстракторы типа роторно-дисковых контакторов и центробежные.

6.2. Теоретические основы экстракционных процессов очистки масел

Несмотря на то, что явление растворимости одних веществ в других известно давно (более ста лет) и нашло широкое практическое применение в различных процессах химической технологии, количественной теории для расчета экстракционных процессов до сих пор нет. А в работах Дж. Гильдебранда, В.К. Семенченко, И.И. Шапарнова, П.А. Золотарева и других разработаны качественные основы

теории растворимости и предложены полуэмпирические критерии для подбора оптимального растворителя.

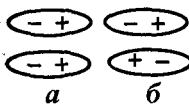
Физико-химическую сущность, механизм и количественные закономерности экстракционных процессов в настоящее время большинство отечественных и зарубежных исследователей трактуют с позиций молекулярной теории растворов.

6.2.1. Основы молекулярной теории растворов

В соответствии с современной молекулярной теорией растворов фазовое состояние химических веществ определяется двумя противоположно действующими факторами: с одной стороны, межмолекулярным взаимодействием, обуславливающим потенциальную энергию молекул, и, с другой – тепловым движением, которое определяет их кинетическую энергию.

Природа сил межмолекулярного взаимодействия в растворах углеводов. Согласно современным представлениям о межмолекулярном взаимодействии, в растворах диэлектриков (в частности, в растворах углеводов) действуют силы Ван-дер-Ваальса (трех типов) и водородные связи.

Ориентационное взаимодействие. Когда молекулы жидкости или растворителя и сырья обладают полярностью, то есть дипольным моментом (дипольный момент молекулы равен произведению заряда на расстояние между центрами тяжести зарядов), то между различными частями молекул, несущими электрический заряд, в зависимости от взаимного их расположения (ориентации) возникают либо силы отталкивания (положение *а*), либо силы притяжения (положение *б*).



Так, положение *а*, отвечающее взаимному отталкиванию обоих концов молекул, будет неустойчивым. Наоборот, положение *б*, при котором усиливается взаимное притяжение между молекулами жидкости (или молекулами растворителя и сырья), будет более вероятным и устойчивым. Ориентационные силы притяжения тем больше, чем больше дипольные моменты взаимодействующих молекул. Эти силы межмолекулярного взаимодействия являются функцией температуры: чем выше температура, тем сильнее тепловое движение молекул и тем труднее им взаимно ориентироваться. Ориентационное взаимодействие обратно пропорционально рассто-

янию между диполями в шестой степени (r^6), следовательно, оно короткодействующее. Ориентационному взаимодействию в среде полярных растворителей в большей степени подвержены гетероорганические соединения масляного сырья.

Индукционное взаимодействие. Установлено, что растворители, обладающие значительным дипольным моментом, способны индуцировать дипольный момент у молекул асимметричной и слабоасимметричной структуры. Следовательно, индуцированию подвержены как полярные, так и некоторые неполярные углеводороды масляного сырья. Поляризации подвержены в большей степени полициклические ароматические углеводороды, у которых ароматические кольца слабо экранированы нафтеновыми циклами и короткими алкильными цепями (то есть голаядерные). Под влиянием электростатического поля растворителя в таких молекулах масляной фракции возникает деформация внешнего электронного слоя, что приводит к неравномерному распределению зарядов на отдельных участках молекул. В результате неполярная молекула временно превращается в индуцированный диполь. Молекулы с индуцированным дипольным моментом подвергаются далее ориентационному взаимодействию и переходят в раствор полярного растворителя. Индукционные силы взаимодействия зависят от силы электростатического поля полярной молекулы, то есть от значения дипольного момента и химической природы неполярных молекул, а именно от способности их поляризоваться. Индуцированный дипольный момент μ_i пропорционален напряженности поля E , то есть $\mu_i = \alpha E$, где α характеризует степень поляризуемости индуцированной молекулы.

Сила индукционного взаимодействия, как и у ориентационного, обратно пропорциональна r^6 , поэтому оно также короткодействующее. Поскольку температура не влияет на поляризуемость, индукционное взаимодействие, в отличие от ориентационного, не зависит от температуры.

Дисперсионное взаимодействие. Молекулы не могут находиться в состоянии покоя даже при температуре абсолютного нуля, поэтому в процессе движения электронов в отдельные моменты времени распределение зарядов может стать несимметричным, то есть может образоваться такая конфигурация, в результате которой молекула приобретает мгновенный дипольный момент. Эти быстро меняющиеся (виртуальные) диполи создают вокруг молекулы электрическое поле, которое индуцирует в соседних молекулах дипольные момен-

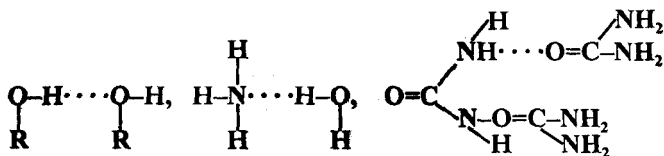
ты. Это приводит, в свою очередь, к появлению постоянно возобновляющихся сил притяжения, что обуславливает взаимную ориентацию неполярных молекул. Следовательно, природа дисперсионного взаимодействия тоже дипольная и поэтому сила этого взаимодействия обратно пропорциональна r^6 . Энергия дисперсионного взаимодействия также не зависит от температуры.

Дисперсионное взаимодействие проявляется при взаимодействии не только неполярных, но и полярных молекул и является наиболее универсальным, по сравнению с остальными силами межмолекулярного взаимодействия.

На дисперсионное взаимодействие приходится главная часть сил притяжения многих полярных молекул. Так, вычисленная энергия когезии метилэтилкетона при 40 °С состоит на 8 % из энергии ориентационного, на 14 % – индукционного и на 78 % – дисперсионного взаимодействия. Следовательно, на растворение любых компонентов нефтяного сырья в растворителях любой природы преобладающее влияние оказывает дисперсионное взаимодействие.

Водородная связь. Атом водорода в соединениях с кислородом, азотом, фтором, хлором, иногда серой и фосфором обладает способностью связываться не один, а два атома этих элементов. С одним из них водород связывается прочной химической (ковалентной) связью, а с другим – менее прочной, так называемой водородной связью. Возможность образования такой Н-связи обуславливается тем, что атом водорода содержит всего один электрон; отдав свой единственный электрон для образования прочной химической связи, ядро водорода с диаметром в тысячи раз меньше диаметров остальных атомов приобретает способность подойти исключительно близко к другим атомам молекул, не вызывая при этом сил отталкивания, и вступать во взаимодействие с их электронами. Прочность Н-связи зависит от свойств тех атомов, между которыми находится атом водорода, и обычно составляет 8 – 40 кДж/моль против 8–12 кДж/моль обычной Ван-дер-Ваальсовой связи (но на порядок слабее ковалентной связи).

Высокая ассоциация молекул спиртов R – OH, образование гидратов аммиака, кристаллическое состояние карбамида обуславливаются образованием водородной связи:



Водородная связь объясняет аномально высокие температуры кипения и плавления ряда веществ, аномальную диэлектрическую проницаемость и не соответствующую строению молекул растворимость. Различают два вида водородной связи: межмолекулярную и внутримолекулярную. В первом случае атом водорода связывает два атома, принадлежащих разным молекулам (например, растворителям и масляному сырью), во втором случае оба атома принадлежат одной и той же молекуле. Образование водородной связи наиболее вероятно при пониженных температурах; с повышением температуры водородные связи ослабевают или рвутся вследствие усиления теплового движения молекул.

6.2.2. Классификация растворителей

По способности растворять групповые химические компоненты нефтяного сырья органические и некоторые неорганические растворители можно классифицировать на две группы.

К первой группе относятся неполярные растворители, не обладающие дипольным моментом, межмолекулярное взаимодействие которых с растворяемым осуществляется за счет дисперсионных сил. неполярными (или слабополярными) растворителями являются низкомолекулярные жидкие или сжиженные алканы, бензол, а также соединения с очень небольшим дипольным моментом – толуол, четыреххлористый углерод, этиловый эфир, хлороформ и т.д.

Ко второй группе относятся полярные растворители с высоким дипольным моментом. Взаимодействие полярных растворителей с растворяемым веществом носит смешанный характер и складывается из дисперсионного эффекта и ориентационного, причем последний часто является преобладающим. Полярными растворителями, широко применяемыми при очистке масел, являются фенол, фурфурол, крезолы, N-метилпирролидон, ацетон, метилэтилкетон и другие.

Некоторые физико-химические свойства растворителей, применяемых в процессах очистки масел, приведены в табл. 6.1.

Физико-химические свойства избирательных растворителей

Растворитель	Формула	Молекулярная масса	Дипольный момент, D	Плотность, г/см ³	Температура, °C (при атмосферном давлении)		Критические		Энтальпия испарения при температуре кипения, кДж/кг	Вязкость кинематическая, сСт
					кипения	плавления	температура, °C	давление, МПа		
Пропан	C ₃ H ₈	44	0	0,582 (-42)	-42,07	- 187,6	96,85	4,21	420,68	0,35 (-40)
н-Бутан	C ₄ H ₁₀	58	0	0,579 (20)	-0,5	-138,3	152	3,87	385,6	0,345 (0)
н-Пентан	C ₅ H ₁₂	72	0	0,626 (20)	36,1	-129,7	196,9	3,35	358	0,382 (20)
Бензол	C ₆ H ₆	78	0	0,879 (20)	80,1	5,53	289,4	4,93	395,45	0,74 (20)
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	92	0,37	0,867 (20)	110,6	-94,99	320,4	4,23	362,64	0,68 (20)
Ацетон	(CH ₃) ₂ CO	58	2,85	0,791 (20)	56,2	-95,5	235,6	4,75	521,61	0,735 (20)
Метилэтилкетон	CH ₃ COC ₂ H ₅	72	2,8	0,805 (20)	79,6	-86,4	-	-	443,93	0,52 (20)
Фурфурол	C ₅ H ₄ O ₂	96	3,57	1,159 (20)	161,7	-38,7	396	5,43	450,55	0,907 (38)
Фенол	C ₆ H ₅ OH	94	1,7	1,071 (25)	181,2	40,97	419	6,05	446,23	3,8 (45)
N-метилпирролидон	C ₄ H ₉ CON	99	4,09	1,033 (20)	204	-24	451	4,78	493,1	-

6.2.3. Растворяющие и избирательные свойства растворителей

Различный механизм межмолекулярного взаимодействия в экстракционных системах обуславливает различающиеся между собой растворяющие и избирательные способности у неполярных и полярных растворителей.

Классификация растворителей по признаку полярности их молекул не случайна. Именно полярность растворителей и, следовательно, соотношение составляющих Ван-дер-Ваальсовых сил, обуславливающих межмолекулярные взаимодействия в экстракционных системах, предопределяет растворяющие и избирательные свойства экстрагентов.

Основная составляющая Ван-дер-Ваальсовых сил в неполярных растворителях – дисперсионная. Дисперсионное взаимодействие – наиболее универсальный тип межмолекулярных взаимодействий, который проявляется вне зависимости от полярности молекул и потому преимущественно отражает растворяющие свойства растворителей. Электростатическая же составляющая (ориентационная + индукционная) Ван-дер-Ваальсовых сил предопределяет преимущественно избирательные свойства полярных растворителей. Следовательно, растворяющая и избирательная способности полярных растворителей будут обуславливаться соотношением электростатических и дисперсионных составляющих межмолекулярных взаимодействий.

Неполярные и слабополярные растворители характеризуются тем, что притяжения между молекулами растворителя и экстрагируемого вещества (компонента) происходят за счет дисперсионных сил. Поскольку дисперсионное взаимодействие зависит не от полярности, а главным образом от поляризуемости молекул, и оно оказывает преобладающее влияние по сравнению с другими составляющими межмолекулярного взаимодействия. Неполярные растворители являются более универсальными по растворяющей способности, но относительно менее селективными. Причем избирательность неполярных растворителей проявляется, в первую очередь, по молекулярной массе углеводородов и только затем по групповому химическому составу.

При обычных температурах неполярные и слабополярные растворители, например, низкомолекулярные алканы, бензол и толуол, смешиваются с жидкими углеводородами масляных фракций в лю-

бых соотношениях по закономерностям идеальных растворов независимо от их химического строения. Избирательное же действие неполярных растворителей проявляется главным образом при экстракции (кристаллизацией) твердых углеводов (высокомолекулярных парафинов и церезинов) при низких температурах, а также в отношении смол и асфальтенов при температурах, близких к критическим температурам растворителей (не путайте с КТР экстракции).

У твердых углеводов масляных фракций растворимость в неполярных растворителях ограниченная, и она зависит от молекулярной массы как углеводов, так и растворителя, а также от температуры растворения (экстракции). С повышением молекулярной массы растворяемых твердых углеводов (следовательно, и температуры плавления) она падает, а с повышением температуры экстракции растет, и при температуре плавления растворяемых углеводов они смешиваются с растворителем неограниченно, подобно прочим жидким углеводородам (рис. 6.2). Растворимость твердых углеводов в низкомолекулярных алканах зависит от молекулярной массы последних, причем эта зависимость экстремальна (рис. 6.3). Поэтому при растворении масляных фракций, содержащих углеводороды с высокой температурой плавления, образование истинных растворов возможно не при всяких температурах и соответственно не при всяких соотношениях с неполярным растворителем любой молекулярной массы. В тех случаях, когда температура растворения ниже температуры плавления твердых углеводов последние независимо от их химического строения будут выделяться из растворителя в виде кристаллов и тем интенсивнее, чем выше их концентрация и молекулярная масса и чем ниже температура кипения растворителя.

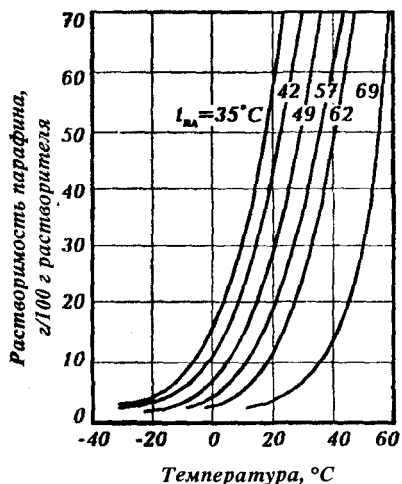


Рис. 6.2. Зависимость растворимости парафинов с различной температурой плавления в сжиженном пропане от температуры

температурой плавления, образование истинных растворов возможно не при всяких температурах и соответственно не при всяких соотношениях с неполярным растворителем любой молекулярной массы. В тех случаях, когда температура растворения ниже температуры плавления твердых углеводов последние независимо от их химического строения будут выделяться из растворителя в виде кристаллов и тем интенсивнее, чем выше их концентрация и молекулярная масса и чем ниже температура кипения растворителя.

Следовательно, неполярные растворители при низких температурах растворяют углеводороды масляных фракций избирательно в зависимости от их температуры плавления. Эта закономерность углеводородов обуславливает возможность использования неполярных растворителей для целей депарафинизации кристаллизацией масляных рафинатов, выделения нафталина, разделения ксилолов и т.д. Следует отметить, что для этих целей могут применяться и некоторые полярные растворители, например, ацетон, метилэтилкетон или их смеси с неполярными растворителями, в среде которых проявляется аналогичная избирательность растворимости твердых углеводородов.

Низкая растворимость твердых углеводородов объясняется тем, что они, имея трехмерную упорядоченную структуру, обладают высоким уровнем энергии связи между молекулами. Введение в систему растворителя, хотя и ослабляет межмолекулярное взаимодействие, но оно, особенно при низких температурах, может оказаться недостаточным для полного разрушения кристаллической структуры и перевода твердых углеводородов в раствор.

Установлено, что при экстракции неполярными экстрагентами при температурах вблизи критического состояния растворителей также проявляется избирательная растворимость высокомолекулярных углеводородов масляных фракций. Обуславливается это тем, что с приближением температуры экстракции к критической происходит резкое снижение плотности растворителя и соответственное ослабление прочности связей между молекулами растворителя и растворенных в нем углеводородов. В то же время силы дисперсионного взаимодействия между молекулами самих углеводородов при этом практически не изменяются. В результате при определенных температурах внутримолекулярные силы углеводородов могут превысить

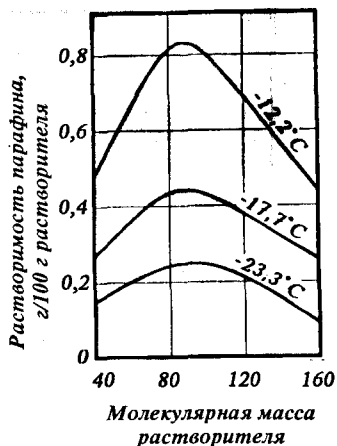


Рис. 6.3. Изменение растворимости парафинов ($t_{пл}=50^{\circ}\text{C}$) в углеводородных растворителях различной молекулярной массы

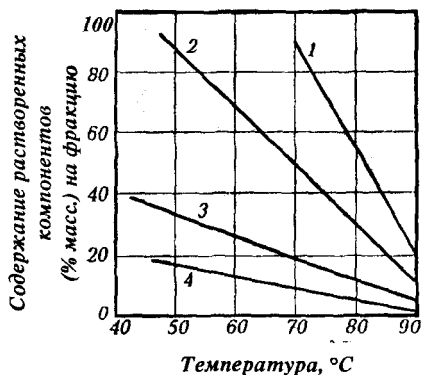


Рис. 6.4. Зависимость растворимости смол и углеводородов различного строения в пропане от температуры: 1 – нафто-парафиновые ($n_D^{20}=1,49$); 2 – легкие ароматические ($n_D^{20}=1,49-1,53$); 3 – тяжелые ароматические ($n_D^{20} > 1,53$); 4 – смолы

раствора выделяются все растворенные в нем соединения независимо от молекулярной массы и химической структуры углеводородов (рис.6.4). Наблюдающаяся при этом избирательность разделения по химическому строению молекул является следствием различия сил межмолекулярного взаимодействия углеводородов сырья. Так, силы взаимного притяжения молекул парафиновых и нафто-парафиновых углеводородов значительно слабее, чем ароматических и смол. Поэтому при одинаковых молекулярных массах более легко переходят в слой неполярного растворителя парафино- нафто-парафиновые углеводороды, чем ароматические и смолы или асфальтены, тем самым достигается определенная избирательность разделения и по химическому строению молекул.

Из табл. 6.1 видно, что критическая температура у алканов повышается при переходе от пропана к бутану и далее пентану. У метана и этана критические температуры значительно ниже, однако у них слишком низкие температуры кипения, что обуславливает необходимость проведения жидкофазного процесса экстракции при высоких давлениях. В этой связи для целой деасфальтизации нефтяных остатков в качестве растворителя преобладающее применение получил сжиженный пропан.

межмолекулярные силы взаимодействия между растворителем и углеводородами и последние выделяются в виде дисперсной фазы. При этом, поскольку энергия дисперсионного взаимодействия является функцией от молекулярной массы молекулы, в первую очередь из раствора выделяются наиболее высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые соединения, затем по мере повышения температуры – углеводороды с меньшей молекулярной массой. При температурах, превышающих критическую, из

Таким образом, неполярные растворители при температурах вблизи критической избирательно растворяют высокомолекулярные углеводороды масляных фракций и разделяют их прежде всего по молекулярной их массе, только затем по их химическому строению.

Следует отметить, что в процессах деасфальтизации пропан выступает не только как избирательный растворитель, но и одновременно как коагулятор смолисто-асфальтеновых веществ. Известно, что асфальтены в нефтяных остатках присутствуют только в коллоидном состоянии. При этом дисперсионной фазой являются асфальтены, а дисперсионной средой – масла, в т.ч. полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья. В разбавленных растворах, в которых растворитель, как, например пропан, не обладает способностью растворять асфальтены, имеет место коагуляция последних. С точки зрения коагулирующей способности, алканы с молекулярной массой меньше, чем у пропана (этан, метан), превосходят пропан. Однако они требуют, как было указано выше, проведения процесса деасфальтизации при чрезмерно высоких давлениях.

Растворяющие и избирательные свойства полярных растворителей обуславливаются, как указывалось ранее, энергией и соотношением дисперсионных и электростатических составляющих Ван-дер-Ваальсовых сил.

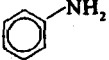
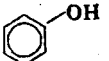
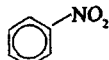
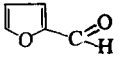
Как известно, полярность у органических веществ обуславливается наличием в их молекулах функциональных групп, таких, как алкильных ($-C_nH_{2n+1}$), гидроксильных ($-OH$), карбонильных ($>C=O$), карбоксильных ($-COOH$), эфирных ($-O-$), аминных ($-NH_2$), иминных ($>NH$), нитрильных ($>N-$), нитрогрупп ($-NO_2$) и др.

На растворяющую способность полярных растворителей существенное влияние оказывают тип, количество и место расположения функциональных групп, способность их образовывать водородные связи, а также молекулярная масса и химическая структура (ациклическое или циклическое строение, изомерия, симметричность и др.) основной (ядерной) части* их молекул. Так, бензол, имеющий симметричную молекулярную структуру, не обладает дипольным моментом, в то время как толуол и ксилолы, содержащие метильные группы, относятся к типу полярных (слабополярных) растворителей.

* В химической литературе часть молекул за исключением функциональных групп ошибочно называют радикалом.

Таблица 6.2

Влияние химической структуры молекул полярных растворителей на их растворяющую способность

Растворитель	Формула	Дипольный момент, D	КТР, °С	Выход растворенного компонента, % масс.
Анилин		1,51	96,2	
Фенол		1,70	79,4	
Нитробензол		4,23	66,6	
Фурфурол		3,57	42,0	
Диметилкетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,85	54,4	
Диэтилкетон	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$	2,72	- 42,0	
Метилбутилкетон	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{C}_4\text{H}_9$	2,16	-53,0	
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			0
н- Бутанол	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$			71
н-Гексанол	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$			89
н-Октанол	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$			100

В молекулах полярных растворителей, таких как фенол, анилин и нитробензол, имеются соответственно гидроксильная, аминная и нитрогруппы.

По результатам многочисленных исследований установлены следующие основные закономерности по влиянию химической структуры молекул полярных растворителей на их растворяющую способность (РС) (табл. 6.2):

1) у растворителей с моноциклической молекулярной структурой с одной функциональной группой РС растет симбатно их дипольным моментам;

2) у растворителей с ациклической структурой с одной и той же функциональной группой РС повышается с увеличением длины алкильной цепи независимо от значений их дипольных моментов (за счет увеличения доли дисперсионных сил);

3) наличие в молекуле растворителя второй и более функциональных групп снижает его РС (как у фурфурола и N-метилпирролидона);

4) наличие в молекуле полярного растворителя функциональных групп, способных образовывать водородные связи, всегда приводит к снижению их РС.

На избирательную способность полярных растворителей также влияют величина дипольного момента и особенности молекулярной их структуры. Исследования показали, что у органических соединений одного и того же класса, различающихся только функциональной группой, избирательная способность увеличивается с ростом дипольного момента их молекул. Такая закономерность характерна как для ароматических, так и для алифатических растворителей. Функциональные группы по их влиянию на избирательную способность растворителя располагаются в следующей последовательности:



Введение в состав алифатического растворителя второй функциональной группы (в отличие от растворяющей способности) повышает избирательность, причем группа, не способная образовывать водородную связь – более эффективно, по сравнению с группой с водородной связью (например, –ОН и –NH₂ группы).

По степени влияния химической структуры основной цепи молекул на избирательную способность растворителей с одинаковой функциональной группой установлена следующая последовательность: тиофеновое кольцо > бензольное кольцо > фурановое кольцо > алифатическая цепь.

Растворимость углеводородных компонентов масляных фракций в полярных растворителях зависит как от растворяющей способности последних, так и от химического состава, прежде всего способности молекул сырья поляризоваться под действием электрического поля молекул растворителя. При идентичных условиях в полярных растворителях лучше всех растворяются полярные компоненты сырья*, то есть смолы и другие неуглеводородные компоненты; в этом случае наряду с ориентационными проявляются и дисперсионные силы межмолекулярного взаимодействия. Углеводородные компо-

*На этом основании раньше было предложено правило: растворитель растворяет себе подобное.

ненты сырья являются преимущественно неполярными или слабополярными соединениями и растворяются в полярных растворителях в результате взаимодействия постоянных диполей молекул растворителя с индуцированными диполями молекул углеводов.

Наибольшим значением средней молекулярной полярности характеризуются ароматические углеводороды, наименьшим – парафиновые, а нафтеновые занимают промежуточное положение. Вследствие этого ароматические углеводороды имеют самые низкие значения КТР в полярных растворителях, а парафиновые – самые высокие. По растворимости углеводородных компонентов масляных фракций в полярных растворителях установлены следующие закономерности:

1) самую высокую растворимость имеют ароматические углеводороды;

2) с ростом числа колец в молекуле углеводорода сырья растворимость резко возрастает;

3) с увеличением длины алкильных цепей растворимость снижается;

4) при одинаковом числе атомов углерода в кольцах нафтеновых и ароматических углеводородов растворимость последних значительно выше;

5) самую низкую растворимость имеют нормальные парафиновые углеводороды;

6) растворимость твердых углеводородов в полярных (как и в неполярных) растворителях ниже, чем жидких;

7) растворимость всех компонентов масляных фракций в полярных растворителях растет с повышением температуры.

Для получения высокоиндексных масел с достаточно высоким выходом большое значение имеет оптимальное сочетание растворяющей способности и избирательности полярных растворителей. В ряде случаев возникает необходимость улучшить одно из этих свойств без ухудшения другого. С этой целью к основному растворителю добавляют небольшое количество другого, улучшающего одно из свойств первого. Для снижения растворяющей способности основного растворителя в качестве антирастворителя в промышленных условиях часто применяют воду. Однако вода обладает тем недостатком, что из-за высокой теплоты испарения требует больших затрат энергии при регенерации растворителя. Кроме того, добавка воды не всегда приводит к увеличению избирательности смешанного растворителя.

В промышленной практике, например, при депарафинизации масел, для повышения растворяющей способности основного растворителя (кетонов) широко используют бензол и толуол. Однако при этом одновременно снижается избирательность смешанного растворителя.

Таким образом, использование смешанных растворителей в экстракционных процессах позволяет регулировать их растворяющую и избирательную способности.

Выбор растворителей для промышленных экстракционных процессов очистки масляного сырья значительно облегчается тем обстоятельством, что удаление нежелательных компонентов масел осуществляют путем последовательной (ступенчатой) экстракции: вначале проводят деасфальтизацию и обессмоливание гудронов (I ступень), затем деароматизацию деасфальтизата и масляных дистиллятов (II ступень) и далее депарафинизацию рафинатов (III ступень). Следовательно, целевым назначением каждой ступени экстракции становится извлечение только одного компонента, а не сразу всех нежелательных компонентов масляного сырья, для чего, естественно, значительно легче подобрать оптимальный растворитель.

6.3. Технология процесса пропановой деасфальтизации гудрона

Назначение процесса – удаление из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости.

Традиционным сырьем процессов деасфальтизации является остаток вакуумной перегонки нефтей – гудрон. Свойства гудронов ряда «маслянистых» нефтей приведены в табл. 6.3.

Целевым продуктом являются деасфальтизаты, используемые для выработки остаточных масел (их свойства приведены в табл. 6.4), и побочным – асфальты, служащие сырьем для производства битумов или компонентами котельных топлив.

В зависимости от вида сырья и условий деасфальтизации температура размягчения по КиШ асфальтов составляет от 27 – 30 до 39 – 45 °С. При использовании двухступенчатой деасфальтизации и применении в качестве сырья гудронов глубоковакуумной перегонки этот показатель составит 50–64 °С.

Процесс деасфальтизации гудронов в мировой нефтепереработке применяют при производстве не только высоковязких остаточ-

Таблица 6.3

Выход и основные свойства масляных фракций отечественных нефтей

Показатель	Нефть						
	волгоградская (жирновская)	пермские	туймазинская	ромашкинская	мангышлакская	устьба-лыкская	самотлорская
Маловязкие дистилляты							
Пределы отбора, °С	330 + 400	300+400	300 +400	300+400	300+400	320+400	340+400
Выход на нефть, %	16,2	18	15+17	15+17	16,3	13,3	12
Вязкость при 50 °С, сСт	8	7,3	7,4	7,2	6	7,7	8
Температура плавления, °С	7,5	15	14	13	23	10	8
Содержание серы, %	-	0,72	1,6	1,7	0,1	1,4	1,1
Дистилляты средней вязкости							
Пределы отбора, °С	400+480	400+500	400+450	400+450	400+450	400+450	400+450
Выход на нефть, %	16	7,6	8	8,4	10	7	8,7
Вязкость при 100 °С, сСт	6,5	5,4	6	6,3	5,1	5,5	5,2
Температура плавления, °С	29+31	32	34	34	37	27	23
Содержание серы, %	0,45	0,82	1,6	1,9	0,4	1,6	1,35
Вязкие дистилляты							
Пределы отбора, °С		450+500	450+500	450+490	450+480	450+490	450+480
Выход на нефть, %		7,2	6	6,6	6,7	6,3	4,8
Вязкость при 100 °С, сСт		9,1	9,4	9,9	7,1	7,8	8,9
Температура плавления, °С		40	39	39	50	31	30
Содержание серы, %		0,9	1,8	2	0,57	1,9	1,55
Гудроны							
Начало кипения, °С	480	500	500	490	480	490	480
Выход на нефть, %	23,5	17,9	27	30	36,3	35,7	18,2
Вязкость условная при 100 °С	12+14	13+15	80	90	38	39	23
Коксуемость, %	8+9	-	12	16+18	11,6	17+20	11
Содержание серы, %	1,3	1,4	2,6	3	0,73	3,07	2,18

ных масел, но и компонентов сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга.

Растворители. На большинстве промышленных установок масляных производств применяют пропан 95 – 96 %-ной чистоты. В состав технического пропана (получаемого обычно из установок ал-

Свойства деасфальтизатов одноступенчатой пропановой деасфальтизации, полученных на опытных установках

Нефть	Вязкость при 100 °С, сСт	Коксуемость, %	Температура, °С		Содержание серы, %
			плавления	вспышки	
Волгоградская	22+25	0,8+1,2	43+45	270	0,4+0,5
Пермская	21+22	1,0+1,1	45+47	300	0,6
Туймазинская	20+23	0,9+1,2	48	270	1,8+2,0
Ромашкинская	21+23	1,0+1,2	52	270	2,3
Усть-балыкская	21	1,1	49	260	1,8
Самотлорская	20+21	1	44	280	1,7
Мангышлакская	18+19	0,65	65	255	0,2

килирования) входят примеси этана и бутанов. Допускается содержание этана не выше 2 % масс. и бутанов не более 4 % масс. При повышенных концентрациях этана в техническом пропане, хотя и улучшаются избирательные свойства растворителей, повышается давление в экстракционной колонне и системе регенерации. При избыточном содержании бутанов за счет повышения растворяющей способности растворителя ухудшается качество деасфальтизата (возрастают коксуемость и вязкость, ухудшается цвет). Особенно нежелательно присутствие в пропане олефинов (пропилена и бутиленов), снижающих его селективность, вследствие чего возрастает содержание смол и полициклических ароматических углеводородов в деасфальтизате.

В последние годы в связи с внедрением в производстве масел процессов гидрокрекинга, в которых происходит снижение вязкости остатка, возникла необходимость в получении деасфальтизатов повышенной вязкости – 30 сСт и более при 100°С. Для получения таких деасфальтизатов применяют растворитель с повышенной растворяющей способностью – смесь пропана и до 15 % бутана или изобутана (последний предпочтительнее в силу более высокой избирательности).

В процессах деасфальтизации нефтяных остатков, целевым назначением которых является получение максимума сырья для последующей глубокой топливной переработки, чаще всего применяют бутан, пентан или их смеси с пропаном, а также легкий бензин.

6.3.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов пропановой деасфальтизации

Качество сырья. Требуемое качество деасфальтизата обеспечивается регулированием технологических параметров процесса и фракционного состава сырья деасфальтизации на стадии вакуумной перегонки мазута.

При недостаточно четкой вакуумной перегонке мазута получающийся гудрон содержит большое количество фракций, выкипающих до 500°C. Низкомолекулярные углеводороды, содержащиеся в остаточном сырье, более растворимы в пропане в области предкритических температур, чем высокомолекулярные фракции. Растворяясь в пропане, они действуют как промежуточный растворитель, повышая благодаря наличию в их молекулах длинных парафиновых цепей дисперсионную составляющую Ван-дер-Ваальсовых сил и тем самым растворяющую способность растворителя по отношению к высокомолекулярным и полициклическим углеводородам и смолам. Кроме того, при деасфальтизации облегченного масловязкого остатка возрастает температура образования двухфазной системы, приближаясь к критической температуре пропана. В результате ухудшаются показатели деасфальтизата по коксуемости и вязкости (табл. 6.5). При деасфальтизации более концентрированных остатков получающийся деасфальтизат характеризуется более низкой коксуемостью, лучшим цветом*, меньшим содержанием металлов (ванадия и никеля), серы и т.д. При этом в силу низкого потенциального содержания ценных масляных фракций выход деасфальтизата, естественно, ниже, чем при переработке облегченных остатков. Однако чрезмерная концентрация остатка вакуумной перегонки также нецелесообразна, поскольку при этом помимо снижения отбора целевого продукта значительно повышается вязкость деасфальтизата, что не всегда допустимо.

На выбор фракционного состава сырья деасфальтизации влияет и химический состав остаточных фракций перерабатываемой нефти. При деасфальтизации остатков нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых соединений целесообразно оставлять в гудроне до определенного предела низкомолекулярные фракции, повышающие растворяющую способность пропана. При переработке малосмолистых нефтей целесообразна, наоборот, более высокая концентрация гудронов.

*Цвет деасфальтизата зависит от содержания в нем асфальтенов.

Таблица 6.5

Результаты деасфальтизации остатков различного фракционного состава из грозненской парафинистой нефти

Исходный продукт	Выход исходного продукта, % масс. от нефти	Выход деасфальтизата, % масс. от исходного продукта	Свойства деасфальтизата		Свойства смолисто-асфальтеновых веществ	
			вязкость при 100°C, сСт	коксуемость, %	пенетрация при 25°C	температура размягчения, °C
Мазут > 350°C	52	80	6,2	1,9	3	63
Концентрат > 450°C	27	62	23,6	1,48	4	62
Гудрон > 550 °C	20	53	31,6	1,23	6	61
Битум БН-3	10	19	46,3	0,81	7	61

Таким образом, для получения оптимального выхода деасфальтизата с заданными свойствами в зависимости от качества сырья необходимо подбирать оптимальные фракционный состав гудрона и режим его деасфальтизации.

Технологический режим. Материальный баланс и качество продуктов при деасфальтизации перерабатываемого остаточного сырья зависят от температурного режима экстракции и кратности растворителя.

Влияние температуры экстракции на растворимость химических компонентов сырья различного молекулярного строения в неполярных растворителях обсуждалось в § 6.2.3. Как видно из рис. 6.4, при пониженных температурах (50–70 °C) пропан проявляет высокую растворяющую способность и низкую избирательность и является преимущественно осадителем асфальтенов. При повышенных температурах экстракции (85°C и выше) у пропана, наоборот, низкая растворяющая способность и повышенная избирательность, что позволяет фракционировать гудроны с выделением групп углеводородов, различающихся по структуре и молекулярной массе. Следовательно, в этой температурной области пропан является фракционирующим растворителем. Высокомолекулярные смолы и полициклические ароматические углеводороды, выделяющиеся при предкритических температурах, благодаря действию дисперсионных сил извлекают из дисперсионной среды низкомолекулярные смолы и низкоиндексные углеводороды, повышая тем самым качество деасфальтизата, но снижая его выход. Антибатный характер зависимос-

ти растворяющей способности и избирательности пропана от температуры можно использовать для целей регулирования выхода и качества деасфальтизата созданием определенного температурного профиля по высоте экстракционной колонны: повышенной температуры вверху и пониженной – внизу. Более высокая температура в верхней части колонны будет способствовать повышению качества деасфальтизата, а пониженная температура низа колонны будет обеспечивать требуемый отбор целевого продукта.

Кратность пропана к сырью. В экстракционных процессах растворитель расходуется, во-первых, на насыщение сырья растворителем и, во-вторых, на последующее разбавление насыщенного раствора с образованием двухфазной системы. Первая составляющая расхода растворителя, очевидно, будет зависеть симбатно от потенциального содержания в сырье растворимых компонентов, а вторая – от гидродинамических условий в экстракционных аппаратах, благоприятствующих четкости разделения фаз. Чрезмерное разбавление дисперсионной среды свыше оптимальной величины не рационально, поскольку при этом возрастают затраты энергии на регенерацию растворителя, снижается производительность установок по исходному сырью и, что очень важно, может привести к ухудшению качества целевого продукта из-за снижения избирательности растворения.

Типичная экстремального характера зависимость коксуемости деасфальтизата от соотношения пропан + гудрон западно-сибирской нефти приведена на рис. 6.5.

Эксплуатацией промышленных установок пропановой деасфальтизации установлено, что чем выше содержание коксогенных соединений в гудроне, тем при более низкой оптимальной кратности растворителя получается деасфальтизат требуемого качества (с коксуемостью около 1 %). Например,

если для гудронов из западно-си-

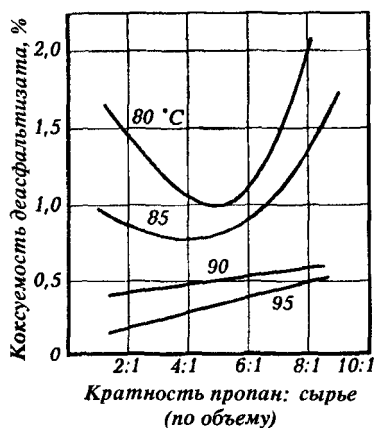


Рис. 6.5. Влияние кратности пропан: сырье на качество деасфальтизатов, получаемых из гудрона западно-сибирских нефтей при различных температурах деасфальтизации (данные В.М.Школьников)

Таблица 6.6
Типовой технологический режим деасфальтизации гудронов
из различных нефтей

Показатель	Сырье - гудроны из нефтей				
	западно-сибирских	туркмено-узбекских	волго-уральских (туймазинской, ромашкинской)	пермских	волгоградских (жирновской, коробковской)
Число ступеней деасфальтизации	1	2	1	1	1
1-я ступень					
Кратность пропан:сырье (по объему)	5:1	7:1	5:1	7:1	8:1
Температура в экстракционной колонне, °С					
верх	78+82	77+79	79+82	78+80	75+77
низ	58+63	62+66	55+61	61+63	57+59
2-я ступень					
Кратность пропан:сырье (по объему)*	3:1	2,5:1			
Температура в экстракционной колонне, °С					
верх	63+65	70+72			
низ	50+52	53+60			

*Кратность дана на сырье 2-й ступени, которым является асфальт, полученный на 1-й ступени деасфальтизации.

бирских нефтей оптимальная кратность пропан:сырье составляет (4,5 – 5,5):1 по объему, то для гудронов из малосернистых туркмено-узбекских нефтей – 7:1 (поскольку содержание смолисто-асфальтеновых веществ в гудроне западно-сибирских нефтей в ~1,3 раза выше).

Выход деасфальтизата в зависимости от качества сырья при отсутствии экспериментальных данных можно приближенно рассчитать по формуле Б.И.Бондаренко:

$$y = 94 - 4x + 0,1(x - 10)^2,$$

где y – выход в процентах деасфальтизата с коксуемостью 1,1–1,2 %; x – коксуемость сырья ($x = 4–18$ %).

В табл. 6.6 приведены режимы деасфальтизации типичных видов отечественного сырья.

6.3.2. Принципиальные технологические схемы установок деасфальтизации пропаном

Промышленные установки пропановой деасфальтизации гудронов могут быть одно- или двухступенчатыми. При двухступенчатой деасфальтизации гудронов получают два деасфальтизата разной вязкости и коксуемости; их суммарный выход больше, чем деасфальтизата одноступенчатой деасфальтизации того же сырья. Следовательно, двухступенчатую деасфальтизацию следует отнести к ресурсосберегающему технологическому процессу глубокой переработки нефтяного сырья.

Одноступенчатая пропановая деасфальтизация. Одноступенчатые установки пропановой деасфальтизации гудрона включают следующие основные секции (рис. 6.6): секцию деасфальтизации гудрона в экстракционной колонне (К-1) с получением растворов деасфальтизата и битума; секцию четырехступенчатой регенерации пропана из раствора деасфальтизата; секцию двухступенчатой регенерации пропана из битумного раствора; секцию обезвоживания влажного пропана и секцию защелачивания обезвоженного пропана от сероводорода, вызывающего коррозию аппаратуры.

Остаточное сырье (гудрон или концентрат) после нагрева до требуемой температуры в паровом подогревателе подается в среднюю

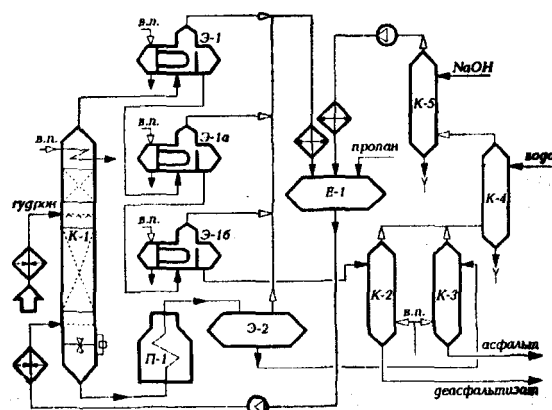


Рис 6.6. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном

часть экстракционной колонны К-1, а сжиженный пропан – в нижнюю ее часть. В средней части К-1 пропан в восходящем потоке контактирует с нисходящим потоком сырья и внутренним рециркулятом. В зоне контактирования расположены тарелки жалюзийного или насадочного типа. Для равномерного распределения по поперечному сече-

нию пропан и сырье вводятся через распределители трубчатой конструкции с большим числом отверстий, обращенных вниз для сырья и вверх – для пропана.

Раствор деасфальтизата до выхода из К-1 догревается в верхнем встроенном паровом подогревателе и далее отстаивается в самой верхней зоне от выделившихся при нагреве смолистых фракций. Раздел фаз между растворами деасфальтизата и битумным (асфальтовым) регулируется на уровне чуть ниже ввода пропана в К-1.

Регенерация пропана из деасфальтизатного раствора осуществляется последовательно: сначала в трех испарителях Э-1, Э-1а и Э-1б, в качестве которых используются паровые подогреватели с паровым пространством, затем – в отпарной колонне К-2 при низком давлении. С верха К-2 уходит смесь пропана и водяных паров, а с низа – целевой продукт установки – деасфальтизат, который насосом через холодильник откачивается в резервуар.

Регенерация пропана из битумного раствора, выводимого с низа К-1, осуществляется сначала в испарителе-сепараторе Э-2 – после его нагрева в трубчатой печи П-1, затем в отпарной колонне К-3. Тяжелый остаток деасфальтизации – битум – откачивается с низа К-3 в товарный парк.

Обезвоживание влажного пропана, отводимого с верха К-2 и К-3, проводится в колонне-конденсаторе смешения К-4.

Пары пропана высокого давления из испарителей Э-1, Э-1а, Э-1б и Э-2 поступают после охлаждения и конденсации в конденсаторах-холодильниках в приемник жидкого пропана Е-1. Туда же поступают после сжатия компрессором потоки пропана низкого давления.

Технологический режим установки при переработке сернистого гудрона следующий.

Температура, °С

<i>сырья при входе в К-1</i>	<i>130–170</i>
<i>вверху К-1</i>	<i>75–85</i>
<i>внизу К-1</i>	<i>50–65</i>
<i>в испарителе Э-1</i>	<i>50–60</i>
<i>в испарителе Э-1а</i>	<i>70–85</i>
<i>в испарителе Э-1б</i>	<i>150–170</i>
<i>битумного раствора</i>	
<i>при выходе из П-1</i>	<i>210–250</i>
<i>вверху К-4</i>	<i>30–40</i>

<i>Давление избыточное, МПа</i>	
<i>в приемнике жидкого пропана</i>	<i>1,7–1,8</i>
<i>в экстракционной колонне</i>	<i>3,7–4,4</i>
<i>в испарителе Э-1</i>	<i>2,2–2,4</i>
<i>в испарителе Э-1а и Э-1б</i>	<i>1,7–2,0</i>
<i>в колоннах К-2 и К-3</i>	<i>~ 0,14</i>
<i>Отношение пропан+ сырье (об.)</i>	<i>(4–6):1</i>

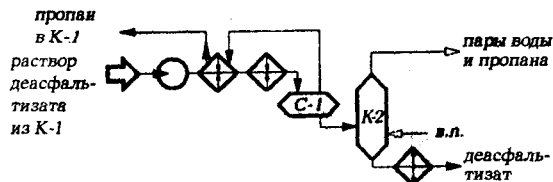
6.3.3. Процесс пропановой деасфальтизации с регенерацией растворителя в сверхкритических условиях

Существенным недостатком процессов пропановой деасфальтизации гудронов являются большие расходы энергии. Основная доля энергозатрат в процессе деасфальтизации падает на узел регенерации растворителя. Это связано с тем, что в процессе используется большое количество растворителя, в 5–6 раз превышающее по объему исходное сырье. На всех действующих установках деасфальтизации регенерацию пропана осуществляют энергоемким способом испарения и последующей конденсации. Процесс испарения требует большого количества низкопотенциального тепла (прежде всего в виде острого водяного пара), которое трудно затем утилизировать, а последующие процессы конденсации и охлаждения паров растворителей требуют больших расходов охлаждающей воды и электроэнергии в аппаратах воздушного охлаждения.

В последние годы на многих установках пропановой и бутановой деасфальтизации регенерацию растворителя осуществляют в сверхкритических режимах, позволяющих проводить процессы регенерации без испарения и конденсации растворителя и тем самым существенно сократить энергозатраты. Так, экономия энергоресурсов в процессах «РОЗЕ» (фирмы «Керр – Макги»), «Демекс» (фирмы ЮОП) и «Асваль» (Французского нефтяного института), использующих способ регенерации растворителя без испарения, составляет 25–40 %. Кроме того, за счет исключения процесса конденсации при регенерации растворителя значительно уменьшается расход воды и сокращается потребность в холодильном оборудовании. На одном из отечественных НПЗ (Ново-Уфимском) проведена реконструкция типовой пропановой деасфальтизации гудрона с переводом на энергосбере-

гающую регенерацию пропана из деасфальтизатного раствора в сверхкритических параметрах*.

В сверхкритических условиях растворимость деасфальтизата в пропане (и в бутане, пентане) резко падает вследствие исчезновения межмолекулярных сил растворителя, поэтому в сепараторе (отстойнике) происходит расслоение раствора деасфальтизата на две жидкие фазы: верхнюю пропановую и нижнюю деасфальтизатную. Ниже приведена принципиальная схема узла регенерации пропана в сверхкритическом режиме из деасфальтизатного раствора.



Деасфальтизатный раствор, выводимый с верха К-1, (см. рис. 6.6) насосом прокачивается через теплообменники и пароподогреватель, где нагревается до температуры 120–130 °С, «дожи-

мается» до давления 5 МПа и поступает в сепаратор (отделитель) С-1, где раствор расслаивается на две фазы. Верхняя фаза состоит практически из чистого пропана, который после рекуперации тепла рециркулирует в экстракционную колонну К-1. Нижняя фаза, выводимая с низа С-1, содержит 80–95 % деасфальтизата. Остатки пропана с последнего отпариваются в отпарной колонне К-2.

Регенерация пропана из асфальтового раствора с низа К-1 осуществляется традиционным способом испарения и отпарки водяным паром.

Двухступенчатая деасфальтизация гудронов пропаном предназначена для получения из остаточного сырья двух деасфальтизатов разной вязкости. Получаемые деасфальтизаты I и II ступеней далее перерабатывают отдельно или в смеси в остаточные масла.

В результате перехода от одноступенчатой деасфальтизации к двухступенчатой суммарный выход деасфальтизата увеличивается на 15 – 30% (относительных). Этот прирост зависит главным образом от качества сырья и предъявляемых к продуктам требований.

* Авторы разработки И.Р.Хайрутдинов, Н.Р.Сайфуллин и др.

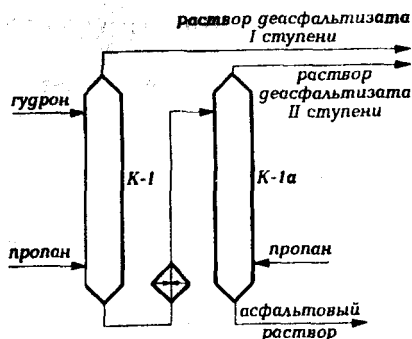


Рис. 6.7. Принципиальная схема блока экстракции двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном

тизации гудрона западно-сибирских нефтей следующий (в % масс, к сырью):

1-я ступень Поступило		2-я ступень Поступило	
Сырье	100	Раствор асфальта I ст.	167
Пропан	500	в т.ч. асфальт	67
		пропан	100
		Пропан дополнительно	200
Всего	600	Всего	367
Получено		Получено	
Раствор деасфальтизата I ст.	433	Раствор деасфальтизата II ст.	217
в т.ч. деасфальтизат I ст.	33	в т.ч. деасфальтизат	8
пропан	400	пропан	209
Раствор асфальта I ст.	167	Раствор асфальта II ст.	150
в т.ч. асфальт	67	в т.ч. асфальт	59
пропан	100	пропан	91
Всего	600	Всего	367

6.4. Технология процессов селективной очистки масляных фракций и деасфальтизатов

Назначение процессов селективной очистки – удаление смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов

из масел с целью повышения их индекса вязкости и снижения коксуемости (по признаку извлечения нежелательного компонента его можно назвать процессом деароматизации масел).

Сырьем процессов служат масляные дистилляты, получаемые при вакуумной перегонке мазутов, и деасфальтизаты гудронов (см. табл. 6.3 и 6.4).

Целевые продукты процессов – рафинаты (см. табл. 6.6) – направляются на депарафинизацию с целью улучшения низкотемпературных свойств масел. Побочные продукты селективной очистки – экстракты – используются как сырье для производства битумов, технического углерода, нефтяных коксов, пластификаторов каучуков в резиновой и шинной промышленности, как компонент котельного топлива.

В качестве растворителей на ранних этапах развития процессов селективной очистки масел использовались анилин, нитробензол, жидкий сернистый ангидрид, хлорекс (β , β' -дихлорэтиловый эфир) и др. Основными промышленными растворителями в настоящее время являются фенол, фурфурол и находящийся все большее применение N-метилпирролидон (NMP), свойства которых были приведены в табл. 6.1.

6.4.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов очистки масел селективными растворителями

Процесс экстракции углеводородов избирательными растворителями является многофакторным: на результаты очистки влияют химический состав и качество сырья, природа и количество растворителя, температурный режим и эффективность экстракционного аппарата.

Качество сырья. Поскольку целевым назначением процесса очистки масел избирательными растворителями является повышение индекса вязкости, то качество сырья следует рассматривать в первую очередь с точки зрения содержания в нем высокоиндексных компонентов.

Известно, что в масляных фракциях нефтей парафино-нафтенового основания содержится больше углеводородов, обеспечивающих высокий индекс вязкости, чем в соответствующих фракциях тяжелых высокоароматизированных нефтей. Поэтому, с точки зрения производства масел с хорошими вязкостно-температурными свой-

ствами, первые нефти являются более предпочтительным исходным сырьем, чем вторые. Наоборот, высокая концентрация в исходном сырье смолистых и гетероорганических соединений, а также полициклических ароматических углеводородов, характеризующихся отрицательным индексом вязкости и подлежащих удалению при очистке, делает нецелесообразным использование такого сырья.

Существенное влияние на качество базовых масел и на технико-экономические показатели процессов селективной очистки оказывает фракционный состав сырья. При очистке масляных фракций, выкипающих в широком интервале температур, вместе с низкоиндексными компонентами удаляются и приближающиеся к ним по растворимости низкокипящие ценные углеводороды сырья. В то же время часть полициклических углеводородов, имеющих высокие КТР, остается в рафинате (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Влияние фракционного состава масляных дистиллятов из сернистых нефтей на эффективность очистки фенолом

Предел выкипания фракций, °С	Интервал кипения, °С	КТР, °С	Выход рафината, % масс.	Индекс вязкости
350+500	150	69	64	82
420 +500	80	78	63	86
350+420	70	66	68	84

Чем уже температуры выкипания дистиллятных фракций, тем более эффективно проходит их очистка селективным растворителем.

При очистке деасфальтизаторов важную роль играет глубина деасфальтизации, оцениваемая коксуемостью. Очевидно, что легче «деароматизировать» деасфальтизатор с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, то есть деасфальтизатор с меньшей коксуемостью. Поэтому коксуемость деасфальтизаторов не должна превышать 1,2 % масс. (предпочтительно около 1,0 % масс.).

Природа растворителя. В настоящее время в мировой нефтепереработке для селективной очистки масел применяются в основном следующие три избирательных растворителя: фенол, фурфурол и N-метилпирролидон.

Фенол как избирательный растворитель для очистки масел известен давно. Еще в 1922 г. был взят патент на применение фенола

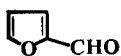
для очистки нефтепродуктов. В 1930 г. в Канаде была построена первая промышленная установка селективной очистки масел фенолом.

По растворяющей способности фенол значительно превосходит фурфурол, поэтому очистка масел фенолом производится при меньшем расходе растворителя и при более низких температурах.

При очистке масел фенолом достаточно полно извлекаются полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями. В значительно меньшей степени извлекаются фенолом смолистые соединения. Практически совсем не растворимы в феноле асфальтены, поэтому остаточные продукты (гудроны, полугудроны) должны быть предварительно деасфальтированы.

При фенольной очистке масляные фракции одновременно обесериваются и деазотируются в результате их удаления в составе полициклических углеводородов и смол.

Сравнительно низкая плотность и высокая температура плавления, вязкость и поверхностное натяжение фенола при температурах очистки, относящиеся к его недостаткам, затрудняют массообмен и способствуют образованию эмульсии. В результате при очистке масел фенолом не могут быть использованы высокоэффективные экстракционные аппараты, в частности, роторно-дисковые контакторы, хорошо зарекомендовавшие себя при очистке фурфуролом.



Фурфурол – гетероциклический альдегид фуранового ряда. Фурфурол относится к числу избирательных растворителей с высокой селективностью и сравнительно низкой растворяющей способностью. При фурфурольной очистке масел достигается четкое экстрагирование низкоиндексных компонентов из сырья и, как следствие, высокие выходы рафината, однако процесс требует повышенного расхода растворителя по сравнению с фенольной очисткой.

Как видно из табл. 6.1, фурфурол обладает более высокой плотностью, и в этой связи сепарация рафинатной и экстрактной фаз по высоте экстракционной колонны будет осуществляться более полно при очистке масел фурфуролом. Для улучшения разделения фаз при фенольной очистке масел приходится несколько снижать производительность установки по сырью.

Фурфурол имеет более низкую температуру плавления, а это в свою очередь обеспечивает более широкий диапазон рабочих температур в экстракционной колонне при фурфурольной очистке масел.

Температура низа экстракционной колонны при фенольной очистке ограничена температурой плавления фенола.

Фурфурол имеет и более низкую температуру кипения, что снижает тепловые затраты при регенерации растворителей из фаз.

Из-за пониженной растворяющей способности фурфурол применяется при очистке преимущественно дистиллятных масляных фракций.

Основным недостатком фурфурола являются его низкие термическая и окислительная способности. По этой причине в технологическую схему фурфурольной очистки масел приходится ввести дополнительную стадию деаэрации сырья, где под вакуумом с подачей перегретого водяного пара из сырьевого потока удаляются воздух и влага. Кроме того, для предотвращения окисления фурфурола его вынуждены хранить под защитным слоем масла или инертного газа.



N-метилпирролидон имеет более высокую растворяющую способность по сравнению с фурфуролом и несколько меньшую – по сравнению с фенолом. От фенола N-метилпирролидон (НМП) отличается большей избирательностью по отношению к углеводородам ароматического ряда, нетоксичностью и более низкой температурой плавления. При экстракции масел НМП обеспечивает больший (на 5 – 7%) выход и лучшее качество рафината при в 1,5 раза меньшей кратности растворителя по сравнению с фенолом. Кроме того, НМП не образует азеотропа с водой, что практически исключает необходимость водного контура в блоке регенерации растворителя, при этом достигаются примерно на 25 – 30 % низкие энергозатраты.

В структуре мощностей селективной очистки масел за рубежом, особенно в США, преобладают процессы с использованием НМП (~45 %) и фурфурола (~35 %), а в бывшем СССР – главным образом фенола (>70 %).

Кратность растворителя. Количество растворителя подбирается в зависимости от качества сырья и требуемого качества рафината. Чем выше содержание низкоиндексных компонентов в сырье, тем выше должна быть кратность растворителя к сырью. Аналогично ужесточение требований к качеству рафината требует увеличения расхода растворителя. При прочих равных условиях деароматизация дистиллятного сырья широкого фракционного состава, по сравнению с сырьем более узкого фракционного состава, требует большей кратности растворителя. При селективной очистке деасфаль-

титатов требуемая кратность растворителя симбатно возрастает с повышением их коксуетности:

	<i>Коксуетность геасфальтизата, % масс.</i>		
	<i>1,25</i>	<i>1,52</i>	<i>1,90</i>
<i>Кратность фенола к сырью</i>	<i>2,8:1</i>	<i>3,2:1</i>	<i>4,5:1</i>
<i>Выход рафината, % масс.</i>	<i>67,7</i>	<i>55,1</i>	<i>50,0</i>
<i>Коксуетность рафината, % масс.</i>	<i>0,42</i>	<i>0,44</i>	<i>0,65</i>

Увеличение кратности растворителя к сырью сопровождается дополнительным растворением компонентов сырья и переходом их в экстрактивный раствор. Поэтому выход рафината с увеличением кратности растворителя монотонно снижается, а его индекс вязкости и стабильность против окисления повышаются (рис. 6.8,б). Однако улучшение качества масел наблюдается лишь до определенного момента, после которого как индекс вязкости, так и стабильность против окисления ухудшаются.

Снижение индекса вязкости происходит в результате ухудшения избирательности растворения в области предкритического растворения (то есть вблизи КТР), а ухудшение стабильности против окисления связано с эффектом переочистки, то есть чрезмерным удалением из масел полициклических ароматических углеводородов и смол, являющихся естественными ингибиторами окисления. Поэтому в тех случаях, когда к индексу вязкости предъявляются обычные требования, процесс очистки следует проводить с получением рафината с наиболее высокой стабильностью против окисления. Установлено, что расход фенола в этом случае составляет 150 – 200% для дистиллятного и 300 – 400 % для остаточного сырья. В тех же случаях, когда к индексу вязкости предъявляются повышенные требования, рафинат следует переочищать, а стабильность против окисления повысить введением антиокислительных присадок.

Температурный режим экстракции подбирается в зависимости от КТР сырья и требуемого качества рафината.

Чем выше температура кипения сырья, тем выше величина его КТР и тем при более высокой температуре можно его очищать. Повышенное содержание асфальто-смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов понижает КТР и требует более низкой температуры экстракции. Практически температура очистки поддерживается на 10 – 25 °С ниже КТР сырья в зависимости от требуемого

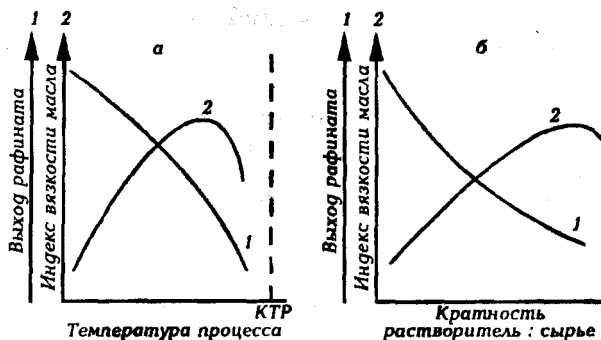


Рис. 6.8. Зависимость качества и выхода рафината от: а) температуры процесса, б) кратности растворителя к сырью

качества рафината и составляет 55–70 °С для дистиллятного сырья, 75–95 °С для деасфальтизаторов при очистке фенолом, 60–90 и 95–115 °С соответственно при использовании фурфурола. Повышение температуры очистки приводит к улучшению качества рафината и снижению его выхода вследствие увеличения растворяющей способности растворителя и соответственно более полного извлечения низкоиндексных компонентов сырья (см. рис. 6.8,а). Однако избирательность разделения при этом ухудшается, особенно в области предкритических температур. Поэтому на практике целесообразно избегать применения температур, близких к КТР, а регулирование качества осуществлять путем увеличения кратности растворителя, подбором оптимального температурного градиента экстракции, методом возбуждения рисайкла и другими приемами.

Как и в процессе деасфальтизации, для улучшения четкости разделения процесс селективной очистки масел целесообразно вести при высоком температурном градиенте. На установках фурфурольной очистки масел градиент экстракции поддерживают на уровне 30–40 °С, а на фенольной – всего 10–20 °С.

Различие в температурных условиях экстракции предопределяется плотностью применяемости растворителя. При фенольной очистке из-за низкой разности плотностей растворителя и исходного сырья градиент экстракции снижают до минимума, так как при смешении вторичных потоков с близкими удельными массами сепарация фаз происходит гораздо медленнее и даже при сравнительно невысоких скоростях в экстракционных колоннах приходится принимать конкретные меры к снижению степени внутренней циркуляции промежуточных масляных фракций. Повышение градиента эк-

стракции приводит к заметному повышению относительных скоростей контактирующихся фаз, в результате на отдельных участках по высоте экстракционной колонны не достигается фазового равновесия. Кроме того, эмульгируемость системы фенол – углеводороды еще более ухудшает фазовое равновесие в потоках. Более высокая плотность фурфурола позволяет вести процесс очистки с высоким градиентом экстракции.

Если температура верха экстракционной колонны ограничивается критической температурой растворения, то температура низа – вязкостными свойствами экстрактного раствора.

Ниже, в табл. 6.8 и 6.9, приведены результаты исследований, проведенных на промышленных установках фенольной очистки, соответственно деасфальтизаторов и дистиллятных фракций по влиянию температур верха и низа экстракционных колонн на выход и качество рафинатов.

Таблица 6.8

Влияние температуры верха на выход и качество рафинатов фенольной очистки деасфальтизатора (при кратности растворителя 2:1)

Показатель	Температура верха, °С				
	70	75	80	85	95
Выход рафината, % масс.	72,3	70,2	61,2	53,9	39,5
Качество рафината: ρ_4^{20}	0,885	0,8845	0,8839	0,8742	0,866
η_D^{50}	1,4872	1,4868	1,4842	1,4812	1,4765
Вязкость при 100°С, сСт	18,9	18,73	18,28	17,64	16,7
Коксуемость, % масс.	0,47	0,44	0,39	0,33	0,29
Содержание серы, % масс.	1,26	1,23	1,09	0,93	0,65

Влияние рециркуляции. Одним из эффективных способов повышения четкости разделения масляных компонентов является возбуждение или ввод рециркулята в экстракционную колонну. В результате нарушения при этом межфазного равновесия усиливаются массообменные переходы из одной фазы в другую: из экстрактного раствора выделяются высокоиндексные компоненты как наименее растворимые в данном растворителе, увеличивая выход рафината; из рафинатного раствора переходят в экстрактные компоненты с более низким индексом вязкости, что приводит к повышению качества

Таблица 6.9

Влияние температуры низа экстракционной колонны на выход и качество рафинатов фенольной очистки масляного дистиллята (при кратности растворителя 2:1 и температуре верха 63 °С)

Показатель	Температура низа, °С		
	35	40	50
Выход рафината, % масс.	61	58	52
Качество рафината: ρ_4^{20}	-	0,8353	0,8344
n_D^{50}	1,455	1,4545	1,4538
Вязкость при 50 °С, сСт	6,67	6,57	6,5
Содержание серы, % масс.	0,43	0,43	0,4

рафината. Расход рециркулята увеличивается и при повышении температурного градиента экстракции. Однако слишком большой градиент может привести к снижению эффективности про-

цесса. При очистке фенолом возбуждение рециркулята достигается добавлением фенольной воды в отстойную зону колонны или прямо в экстракционную фазу в количестве до 7 %, в результате понижается растворяющая способность, но повышается избирательность растворителя.

На установках очистки масел фурфуролом возбуждение рециркулята осуществляется путем рециркуляции экстракта в нижнюю часть экстракционной колонны. Количество рециркулируемого экстракта зависит от природы сырья и составляет от 30 до 70 % масс. на исходном сырье. Использование антирастворителей типа воды в данном случае оказалось не эффективным из-за низкой растворяющей способности фурфуrolа.

В тех случаях, когда растворяющая способность растворителя достаточно высока, для создания рециркулята можно использовать дополнительный растворитель, не смешивающийся с основным полярным растворителем, обладающий хорошей растворяющей способностью по отношению к высокоиндексным компонентам масляного сырья. Например, в комбинированном процессе деасфальтизации и селективной очистки гудронов, получившем название дуосол-процесса, используются смешанные растворители пропан и фенол (с добавкой крезол). Пропан в этом процессе выполняет роль растворителя рафината и осадителя асфальтосмолистых веществ, а смесь фенола с крезолом – растворителя низкоиндексных компонентов.

6.4.2. Принципиальные технологические схемы селективной очистки масел

Установка (рис. 6.9) состоит из следующих основных секций: абсорбции сырьем фенола из паров азеотропной смеси фенола и воды; экстракции; регенерации фенола из рафинатного и экстрактного растворов и «водного контура».

Дистиллятное или остаточное сырье (деасфальтизат), нагретое в теплообменнике и паровом подогревателе, подается на верхнюю тарелку абсорбера К-7 (где 16 тарелок). Под нижнюю тарелку К-7 выводятся пары азеотропной смеси. Пары воды по выходу из К-7 направляются в систему «водного контура» для производства водяного пара (на схеме не показан).

Сырье с растворенным фенолом через холодильник подается в среднюю часть экстракционной колонны насадочного или тарельчатого типа К-1. В верхнюю часть К-1 из емкости Е-1 через подогреватель подается фенол. Для увеличения отбора рафината в нижнюю часть К-1 вводится фенольная вода, соответствующая составу азеотропной смеси. Температурный режим (градиент) в К-1 регулируется температурами подаваемых фенола и сырья, а также циркуляцией части экстрактного раствора через холодильник. Для равно-

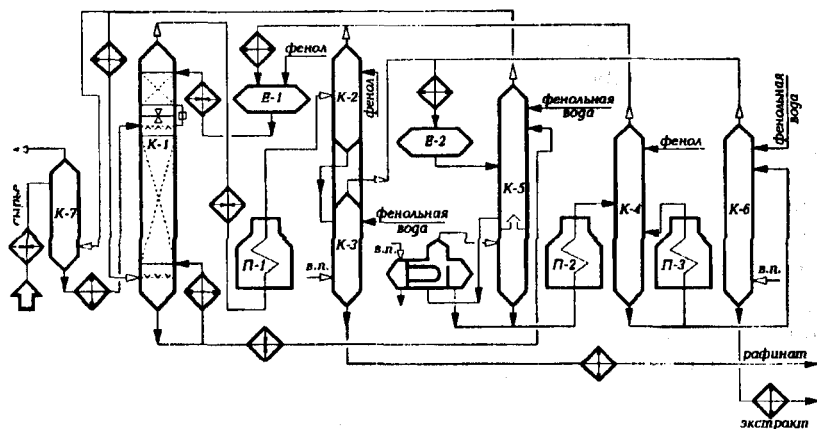


Рис. 6.9. Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масел фенолом

мерного распределения потоков по сечению колонны все жидкости в нее вводятся через горизонтальные трубчатые распределители. В колонне К-1 образуются два слоя: рафинатный и экстрактный. Уровень раздела фаз поддерживается в К-1 при помощи межфазового регулятора, установленного немного выше ввода сырья в колонну.

Регенерация рафинатного раствора осуществляется в две ступени: сначала в испарительной колонне К-2, куда раствор поступает после нагрева в теплообменнике и печи П-1, затем в отпарной колонне К-3. Уходящие с верха К-2 пары фенола конденсируются и охлаждаются в теплообменнике и холодильнике и поступают в емкость сухого фенола Е-1. Пары фенола и воды с верха К-3 после конденсации и охлаждения поступают в емкость фенольной воды Е-2. Рафинат через теплообменник и холодильник откачивается с установки.

Регенерация экстрактного раствора осуществляется в три ступени. Откачиваемый с низа К-1 экстрактный раствор после нагрева в теплообменнике поступает в сушильную колонну К-5. Колонна разделена полуглухой тарелкой на две части: верхнюю, снабженную 12 тарелками, и нижнюю – кубовую. В К-5 одновременно обезвоживается и фенольная вода, подаваемая из Е-2. Часть паров азеотропной смеси (около 91 % воды и 9 % фенола) подается в абсорбер К-7, а остальное количество после конденсации в аппаратах воздушного охлаждения подается в низ экстракционной колонны К-1.

Экстрактный раствор, собирающийся на полуглухой тарелке К-5, перетекает в кипятильник (обогреваемый парами фенола из К-4), где происходит дополнительное отпаривание азеотропной смеси фенола и воды. Пары азеотропной смеси из кипятильника возвращаются под полуглухую тарелку.

Обезвоженный экстрактный раствор, откачиваемый с низа сушильной колонны К-5, после нагрева в печи П-2 поступает в испарительную колонку К-4. Для поддержания заданной температуры низа К-4 предусмотрена подача горячей струи через печь П-3. Пары фенола, уходящие с верха К-4, конденсируются и охлаждаются в теплообменниках и холодильниках и поступают в емкость сухого фенола Е-1.

С низа К-4 экстракт с небольшим содержанием фенола перетекает в отпарную колонну К-6. Отходящие с верха К-6 пары фенола и воды после конденсации и охлаждения поступают в емкость фенольной воды Е-2.

Экстракт с низа К-6 откачивается через теплообменники и холодильники в товарный парк.

Для снижения температуры паров растворителя до температуры их конденсации при заданном давлении в колоннах и уменьшения содержания масла в феноле в колонны регенерации растворителя предусмотрена подача орошения: сухой фенол – в К-2 и К-4, фенольная вода – в К-3, К-5 и К-6.

Примерный технологический режим в колоннах регенерации и абсорбции приведен ниже.

Колонны	Давление, МПа	Температура, °С	
		верха	низа
К-2	0,20–0,23	190	270–280
К-3	0,12–0,13	190	260–270
К-5	0,12–0,14	112	200–230
К-4	0,25–0,27	230	280–290
К-6	0,12–0,13	230	260–275
К-7	0,13	112	113–115

Примерный технологический режим экстракции и результаты селективной очистки фенолом масляных дистиллятов и деасфальтизатов различных нефтей приведены в табл. 6.10.

Материальный баланс установки селективной очистки фенолом масляного дистиллята и деасфальтизата западно-сибирских нефтей следующий:

	Вязкий дистиллят	Деасфальтизат
<i>Поступило, % масс.</i>		
Сырье	100	100
Фенол	200	260
Всего	300	360
<i>Получено, % масс.</i>		
Рафинатный раствор	64	71
в т.ч. рафинат	56	60
фенол	8	11
Экстрактный раствор	236	289
в т.ч. экстракт	44	40
фенол	192	249
Всего	300	360

Режим экстракции и результаты селективной очистки масел фенолом

Показатель	Нефть							
	туймазинская				волгоградская		ромаш-кинская	самотлор-ская
	МВДТ	СВДТ	ВДТ	ДАТ	МВДТ	ДАТ	ДАТ	ДАТ
Качество сырья								
Плотность при 20°C, кг/м ³	885	912	924	911	886	901	907	926
Вязкость при 100°C, сСт		5,9	9,2	20,6	6,5	21,5	20,8	21,4
Коксуемость, % масс.	-	-	-	0,9	-	0,9	1,1	1,1
Параметры экстракции								
Кратность фенола к сырью, % масс.	350	200	400	550	150	280	300	250
Расход фенольной воды, % масс. от фенола	-	-	-	-	2	4	4,5	5
Температура, °C								
верха	45	60	65	88	78+80	95+100	70	65
низа	32	40	45	68	60+65	80+85	62	48
Качество рафината								
Плотность при 20 °C, кг/м ³	838	855	867	876	870	880	881	870
Вязкость при 100 °C, сСт		4,9	6,8	15,4	5,9	20,1	16	14,8
Коксуемость, % масс.	-	-	-	0,2	-	0,31	0,28	0,29
Выход рафината, % масс.	51	55	65	50	80	65	60	55

*МВДТ, СВДТ, ВДТ – соответственно маловязкий, средневязкий и вязкий дистилляты; ДАТ – деасфальтизат

6.4.3. Отличительные особенности установки селективной очистки масел N-метилпирролидоном

На Ново-Уфимском НПЗ проведена реконструкция установки селективной очистки масел с заменой токсичного растворителя фенола на малотоксичный растворитель N-метилпирролидон. Это первая установка N-метилпирролидоновой (НМП) очистки масел в нефтепереработке России. Реконструкция установки проведена без больших капитальных затрат, поскольку схемы экстракции и регенерации растворителей из рафинатных и экстрактных растворов практически остались прежними.

Основные технические решения, принятые при переводе установки с фенола на НМП, следующие:

1. Смонтирована вакуумсоздающая система, состоящая из конденсатора смешения (барометрического конденсатора), емкости, насоса и колодильника воздушного охлаждения. Под вакуум с остаточным давлением 150 мм рт.ст. переведены отпарные колонны рафината (К-3) и экстракта (К-6) по схеме, показанной на рис. 6.10.

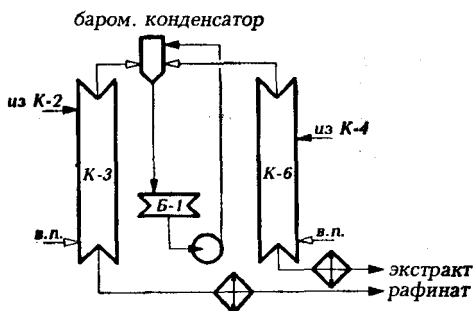


Рис. 6.10. Принципиальная схема работы отпарных колонн установки N-метилпирролидоновой очистки масел

2. Для обеспечения подбора жидкости на приеме центробежных насосов отпарные колонны К-3 и К-6 подняты (на 3,5 м) выше прежней отметки.

3. Печь П-2 увеличена по тепловой мощности и переведена на двухпоточную схему.

В результате перевода установки на НМП достигнуты следующие результаты:

– исключен выброс фенола в окружающую среду на десятки тонн в год. Поскольку НМП обладает значительно меньшей токсичностью, существенно повысилась экологическая безопасность на установке;

– облегчилась эксплуатация установки и ремонтные работы, поскольку из-за низкой температуры застывания НМП (минус 24 °С вместо 41 °С у фенола) отпала необходимость в пароспутниках на трубопроводах;

– повысился из-за лучшей избирательности НМН отбор рафината на 5 – 10% при увеличении производительности установки на 10–15 %;

– удельные энергозатраты снижены на 5–10 %.

Масла, вырабатываемые с применением N-метилпирролидоновой очистки, по качеству не уступают маслам фенольной очистки.

6.5. Технология процессов депарафинизации рафинатов кристаллизацией

Назначение процессов депарафинизации – удаление из рафинатов высокоплавких парафиновых углеводородов с целью получения масел с низкими температурами застывания.

Различают процессы:

– обычной депарафинизации с получением масел с температурой застывания от – 10 до – 15°С и

– глубокой депарафинизации с получением масел с температурой застывания – 30°С и ниже.

Целевым продуктом депарафинизации являются депарафинизаты –депарафинированные дистиллятные и остаточные масла, свойства которых представлены в табл. 6.11.

В качестве побочных продуктов получают: гачи из дистиллятного и петролатумы из остаточного сырья, направляемые на обезмасливание с получением соответственно парафинов и церезинов, широко применяемых в различных областях промышленности (в бумажной, текстильной, полиграфической, кожевенной, спичечной, лакокрасочной, пищевой промышленности; в медицине для изготовления свечей, вазелинов, восковых композиций, консистентных смазок; в химической промышленности для получения жирных кислот и спиртов, моющих средств, α -олефинов и др.).

Процесс представляет собой одну из разновидностей процесса экстракции – экстрактивную кристаллизацию и основан на разной растворимости углеводородных компонентов масел в некоторых растворителях при низких температурах.

Свойства продуктов депарафинизации

Показатель	Сырье - рафинаты из фракций западно-сибирских нефтей			
	маловязкий	средней вязкости	вязкий	остаточный
Тип процесса	глубокая	обычная	обычная	обычная
Депарафинированное масло				
Вязкость, сСт при 50 °С	7+13	-	-	-
при 100°С	-	4+5,5	6,5+8	19+23
Индекс вязкости	-	90+95	90+95	88+92
Температура застывания, °С	- 30+- 45	- 10+- 15	-10+-15	-10+ -15
Гач (петролатум)				
Содержание масла, %	15+25	15+25	15+25	10+25

Для процессов депарафинизации масел и обезмасливания гачей и петролатумов экстрактивной кристаллизацией предложены и испытаны сотни полярных и неполярных растворителей и их смеси. Однако только некоторые из них нашли применение в промышленных условиях. Наибольшее распространение в современных производствах масел получили кетон-ароматические углеводороды: смеси метилэтилкетона (МЭК) или ацетона с толуолом (см. табл. 6.1). За рубежом все более широкое распространение получает смесь МЭК с метилизобутилкетонам.

В качестве хладоагентов на установках депарафинизации применяются пропан или аммиак, использование которых позволяет получать масла с температурой застывания до -20°C . На установках глубокой депарафинизации при производстве масел с температурой застывания -30°C и ниже в дополнение к охлаждению аммиаком или пропаном применяется охлаждение этаном или этиленом.

6.5.1. Основные закономерности застывания и кристаллизации углеводородных компонентов сырья депарафинизации

После деасфальтизации и селективной очистки в дистиллятных и остаточных рафинатах остаются все типы высокомолекулярных

углеводородов, за исключением асфальтенов, смол и полициклических ароматических углеводородов с короткой алкильной цепью, являющихся, с одной стороны, коксогенными, и с другой – низкоиндексными компонентами масляного сырья.

Углеводородные компоненты, входящие в состав сырья депарафинизации, по характеру их застывания можно подразделить на следующие две основные группы:

– низкозастывающие компоненты, не способные кристаллизоваться и теряющие свою подвижность при охлаждении вследствие вязкостного застывания (застекловывания), называемые в целом как вязкостно-застывающие компоненты;

– кристаллизующиеся компоненты, затвердевающие при охлаждении в кристаллическую массу, называемые как структурно-застывающие компоненты.

Вязкостное застывание масел вызывается компонентами, вязкость которых при охлаждении повышается до значительной величины (2×10^5 – 6×10^5 сСт) вследствие либо высокого уровня их вязкости вообще, либо крутой вязкостно-температурной кривой, то есть низкого индекса вязкости. Для низкоиндексных масел вязкость, соответствующая вязкостному застыванию, будет наступать при более высоких температурах, чем для высокоиндексных масел. Установлено, что наихудшими индексами вязкости обладают подлежащие удалению из масел высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями. Наилучшей вязкостно-температурной зависимостью обладают углеводороды, имеющие длинную алифатическую цепь, в частности алкилароматические и алкилнафтеновые углеводороды.

Структурное застывание нефтепродуктов, в частности масел, вызывается образованием в них при охлаждении твердой фазы, частицы которой при достижении определенной концентрации связываются между собой и образуют кристаллическую структуру, иммобилизирующую всю массу продукта. К таким кристаллизующимся компонентам сырья депарафинизации относятся твердые компоненты, обычно именуемые «твердыми парафинами» или «церезинами». Следует однако иметь в виду, что под термином «парафины» в данном случае подразумеваются не только углеводороды ряда алканов, но и твердые кристаллические нафтеновые и ароматические углеводороды. Общим для них является их способность выделяться в тех

или иных кристаллических формах из раствора в нефтепродуктах при охлаждении. Следовательно, разные формы застывания (вязкостное и структурное) масел обуславливаются различными причинами и разными их компонентами.

Вследствие различной природы потери подвижности требуются различные методы (способы) обработки для понижения температуры застывания нефтепродуктов. Так, температура застывания продуктов, имеющих вязкостную форму застывания, может быть понижена путем удаления перечисленных выше низкоиндексных компонентов.

При структурном застывании нефтепродуктов температуру их застывания можно понижать удалением именно кристаллизующихся компонентов или ограничением их способности вызывать застывание вводом присадок – депрессаторов. Следует отметить, что депрессаторы могут понижать температуру застывания не всех нефтепродуктов, а только тех из них, которые имеют структурное застывание, вызываемое выкристаллизовыванием парафинов. Температуру же вязкостного застывания нефтепродуктов депрессаторы изменить не могут. Поэтому нефтяные масла, которые подвергались достаточно глубокой депарафинизации, оказываются неприемлемыми к депрессаторам. На недепарафинированные нефтепродукты, не содержащие низкоиндексных компонентов, депрессаторы действуют весьма эффективно, и температура их застывания может быть понижена на 40 °С и более.

По современным представлениям наиболее вероятен следующий механизм действия депрессаторов.

Процесс кристаллизации начинается с выделения из пересыщенного раствора мельчайших частиц кристаллизующегося компонента – зародышей кристаллов. Они способны расти, причем рост кристаллов происходит преимущественно на острых углах первоначальных зародышей. При достижении достаточной концентрации кристаллов происходит их срачивание с образованием кристаллической сетки, ячейки которой иммобилизуют оставшуюся незастывшей жидкость.

Депрессаторы, являясь поверхностно-активными веществами по отношению к парафинам, оказывают тормозящее действие на образование новых кристаллических зародышей. В результате образуются компактные кристаллические структуры, не соединенные друг с другом в единую кристаллическую сетку и не способные иммобилизовать всю массу раствора, что сказывается в виде пониже-

ния температуры застывания нефтепродукта (но не температуры помутнения).

Некристаллизующиеся компоненты масел. Общей и характерной особенностью некристаллизующихся компонентов сырья для депарафинизации является их способность сохранять жидкое состояние до низких температур, отвечающих эксплуатационным требованиям к маслам, и терять свою подвижность вследствие вязкостного застывания. При процессах депарафинизации некристаллизующиеся компоненты сырья остаются в депарафинизате и образуют его основную составную часть.

Температура вязкостного застывания некристаллизующихся компонентов масел является пределом, до которого можно снизить температуру их застывания путем депарафинизации. Она обуславливает, следовательно, и предельную глубину депарафинизации масел.

Основой низкозастывающих компонентов нефтяных масел являются алкилнафтеновые и алкилнафтоароматические углеводороды.

Кристаллизующиеся компоненты масел. Основной их характерной особенностью является способность их переходить в твердое состояние с образованием кристаллической фазы.

Индивидуальные представители этих компонентов в чистом виде переходят из жидкого состояния в твердое и обратно при строго определенной температуре, являющейся физической константой данного углеводорода и именуемой температурой плавления или температурой кристаллизации.

На основании многочисленных исследований химической природы кристаллизующихся углеводородов, входящих в состав как дистиллятных, так и остаточных фракций нефти, можно выделить следующие закономерности:

1. Углеводороды симметричной малоразветвленной структуры более склонны к кристаллизации, чем углеводороды других структур. Внесение асимметрии и разветвленности в молекулу углеводорода снижает его способность кристаллизоваться.

2. Среди углеводородов нефти с одинаковой молекулярной массой наиболее высокими температурами плавления обладают алканы нормального строения.

3. Алканы нормального строения, содержащиеся в нефтепродуктах, относятся без исключения к кристаллизующимся компонентам (табл. 6.12).

Таблица 6.12

Основные свойства *n*-алканов

Углеводород	Молекулярная масса	Температура, °С		Вязкость кинематическая, сСт, при температуре	
		плавления	кипения	50°С	100 °С
$C_{14}H_{30}$	198,41	5,5	253,6	-	-
$C_{15}H_{32}$	212,44	9,81	270,6	-	-
$C_{16}H_{34}$	226,46	18,14	286,1	2,44	1,26
$C_{17}H_{36}$	240,48	21,72	306,7	2,8	1,40
$C_{18}H_{38}$	254,50	28,0	317,5	3,07	-
$C_{19}H_{40}$	268,53	32,0	331,7	-	-
$C_{20}H_{42}$	282,56	36,6	345,3	-	-
$C_{21}H_{44}$	296,58	40,3	358,4	4,65	2,07
$C_{22}H_{46}$	310,61	44,5	370,8	-	-
$C_{23}H_{48}$	324,63	47,5	382,7	2,92(90°)	-
$C_{24}H_{50}$	338,66	50,6	394,6	6,77	2,80
$C_{25}H_{52}$	352,69	53,5	403	7,60	2,95
$C_{26}H_{54}$	366,72	56,2	416	8,43	3,23
$C_{27}H_{56}$	380,74	59,1	425	-	-
$C_{28}H_{58}$	394,76	61,2	444	4,45(90-)	-
$C_{29}H_{60}$	408,78	63,4	447	-	-
$C_{30}H_{62}$	422,80	64,7	455	-	4,36
$C_{31}H_{64}$	436,83	67,2	468	5,67(90°)	-
$C_{32}H_{66}$	450,85	69,6	476	-	5,36
$C_{33}H_{68}$	464,87	71,8	483	-	-
$C_{34}H_{70}$	478,90	72,7	490	6,65(90°)	-
$C_{35}H_{72}$	492,93	74,6	498	-	5,99
$C_{36}H_{74}$	506,95	75,8	504	-	-
$C_{37}H_{76}$	520,98	77,4	516	-	-
$C_{38}H_{78}$	535,00	79,3	522	-	-
$C_{39}H_{80}$	549,03	80,1	529	-	-
$C_{40}H_{82}$	563,06	81,4	536	-	-

4. С повышением температуры кипения и молекулярной массы масляных фракций относительное содержание *n*-алканов, находящихся в данной фракции твердых углеводородов, уменьшается при возрастании содержания углеводородов изостроения и циклических структур, при этом возрастает одновременно и цикличность, то есть

среднее число колец, приходящееся на одну молекулу алкилнафтенароматических углеводородов (табл. 6.13).

Таблица 6.13

Групповой химический состав твердых углеводородов дистиллятов и остатков нефтей, % масс.

Углеводород	Дистиллят туймазинской нефти		Деасфальтированный концентрат из нефти		
	300-400°C	400-500°C	туймазинской	ромашкинской	сураханской отборной
Парафиновые					
нормального строения	50	10,3	6,2	5,7	9,9
изостроения	0	10,3	0	2,5	8,5
Нафтеновые с боковыми цепями					
нормального строения	47,1	22	23,2	23,8	38,3
изостроения	0	38,3	52	25,4	31,2
Ароматические с боковыми цепями					
нормального строения	2,9	14,7	4,6	16,4	7,8
изостроения	0	4,4	14	26,2	4,3

Вышеизложенное поясняет, почему в технических парафинах, вырабатываемых из более высококипящих фракций нефти, содержится большее количество твердых изоалканов и алкилнафтенов, чем в парафинах из более легких масляных фракций нефти.

Кристаллическая структура твердых углеводородов имеет весьма важное значение в процессах депарафинизации и обезмасливания, поскольку форма и размеры кристаллов преимущественно определяют скорость и полноту разделения фаз и, следовательно, производительность фильтровальных аппаратов.

Исследования с применением электронных микроскопов показали, что индивидуальные парафины при кристаллизации могут образовать две модификации (аллотропические формы) кристаллических структур: крупнокристаллическую волокнистую и пластинчатую (чешуйчатую).

Установлено, что углеводороды всех гомологических рядов при кристаллизации из неполярных растворителей, в том числе и из нефтяных фракций, образуют кристаллы орторомбической формы, состоящие из параллельных ромбических плоскостей. Кристаллы твердых углеводородов, образованных из разных гомологических рядов, различаются по размерам и числу ромбических плоскостей. Наиболее крупные и волокнистые кристаллы имеют парафиновые углеводороды. Нафтеновые и нафтеноароматические углеводороды характеризуются меньшим размером и меньшим числом ромбических плоскостей.

Поскольку масляное сырье представляет собой многокомпонентную смесь кристаллизующихся углеводородов, растворенных в низкозастывающих компонентах, при депарафинизации в основном будет иметь место совместная, то есть многокомпонентная кристаллизация с образованием различных более сложных смешанных форм кристаллических структур. При совместной кристаллизации из углеводородных сред в первую очередь выделяются кристаллы наиболее высокоплавких углеводородов, на кристаллической решетке которых последовательно кристаллизуются углеводороды с более низкими температурами плавления. При этом форма кристаллов остается ромбической, а их размер зависит от молекулярной массы и химической природы кристаллизующихся углеводородов. Так, с повышением молекулярной массы и температуры кипения *n*-алканов кристаллическая структура их становится все более мелкой. Обуславливается это тем, что с повышением молекулярной массы уменьшается подвижность молекул парафина. Это затрудняет их диффузию к ранее возникшим центрам кристаллизации и вызывает образование новых дополнительных кристаллических зародышей малых размеров.

В этой связи исключительно важно обеспечить более четкое фракционирование масляных дистиллятов на стадии вакуумной перегонки, поскольку попадание высококипящих фракций в дистиллят даже в небольших количествах резко ухудшает, то есть измельчает кристаллическую структуру сырья, что приводит затем к значительному снижению производительности и ухудшению качественных показателей работы депарафинизационных установок.

6.5.2. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов депарафинизации

Природа, состав и кратность растворителя к сырью. Растворители в процессах депарафинизации выполняют следующие две функции:

1) снижение вязкости обрабатываемого сырья для облегчения последующего отделения выкристаллизовавшегося парафина от депарафинизируемого масла. Чтобы выполнить эту функцию, сам растворитель должен иметь достаточно низкую вязкость в широком интервале температур вплоть до температур кристаллизации;

2) функции избирательного растворителя. Они должны при температурах депарафинизации хорошо и полностью растворять низкозастиывающие масляные углеводороды и не растворять при этом кристаллизующиеся компоненты сырья (см. § 6.1).

В неполярных растворителях, ранее применявшихся для депарафинизации (сжиженном пропане, бутане и гептане), твердые углеводороды при температурах плавления растворяются неограниченно, причем их растворимость изменяется экстремально с ростом молекулярной массы растворителя (рис. 6.11).

Высокая растворимость твердых парафинов в неполярных растворителях требует для их выделения глубокого охлаждения. Этим объясняется высокий температурный градиент депарафинизации (ТГД) при депарафинизации в растворах сжиженного пропана и легкого бензина (15–25°C), что делает процесс неэкономичным из-за больших затрат на охлаждение раствора. Неполярные растворители имеют еще ряд следующих недостатков:

малая избирательность, приводящая к высокому содержанию масла в твердой фазе, необходимость малых скоростей охлаждения раствора и, как следствие, снижение производительности установок; в случае применения сжиженных углеводородов – необходимость повышенного давления в аппаратах депарафинизации.

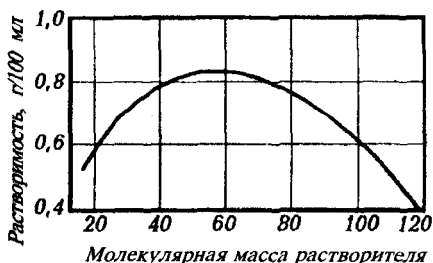


Рис. 6.11. Зависимость растворимости парафина с температурой плавления 54°C в сжиженных и жидких парафиновых углеводородах от их молекулярной массы

В полярных растворителях твердые углеводороды растворяются только при повышенных температурах. Однако многие из полярных растворителей при низких температурах плохо растворяют вязкозастывающие компоненты масляных фракций, что приводит к их выделению из раствора вместе с твердыми компонентами сырья. В связи с этим большая часть растворителей, применяемых при депарафинизации и обезмасливании, представляет собой смеси полярных и неполярных растворителей, в которых первый является осадителем твердых парафинов, а второй – растворителем вязкостно-застывающих компонентов масляного сырья. Наибольшее распространение в производствах масел получили смеси низкомолекулярных кетонов (ацетон, метилэтилкетон) с бензолом и толуолом, а в последнее время – только с толуолом – менее токсичным по сравнению с бензолом. Метилэтилкетон (МЭК), по сравнению с ацетоном, обладает лучшей растворяющей способностью по отношению к масляным компонентам и потому требует меньших количеств добавки толуола. При прочих равных условиях выход депарафинизата с применением МЭК в качестве осадителя больше, чем с ацетоном, а ТГД и содержание масла в твердой фазе меньше (рис. 6.12). Это обуславливается тем, что с ростом молекулярной массы кетонов повышается роль дисперсионных сил, а следовательно, и растворяющая их способ-

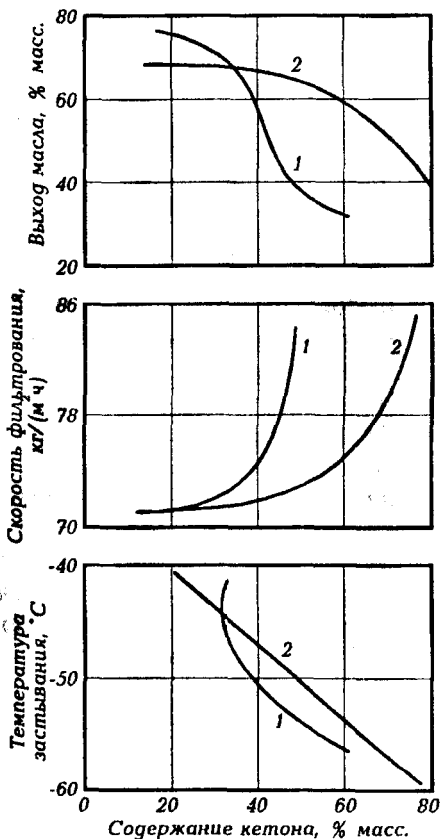


Рис. 6.12. Влияние содержания кетона в растворителе на показатели депарафинизации маловязкого рафината: 1 – ацетон; 2 – МЭК

Таблица 6.14

Влияние состава растворителя на показатели депарафинизации дистиллятного рафината 350–420°C

Растворитель	Продолжительность фильтрования, с	Выход депарафинированного масла, % масс.	Температура застывания депарафинированного масла, °С	ТЭД, °С
Ацетон : толуол				
15 : 85	442	76	-2	16
25 : 75	310	74	-5	13
35 : 65	160	73	-8	10
45 : 55	152	68	-11	7
МЭК : толуол				
40 : 60	170	75	-7	13
50 : 50	160	72	-13	7
60 : 40	130	72	-14	6
80 : 20	100	68	-15	5

ность. При увеличении содержания ароматического растворителя в смеси с кетонами увеличиваются продолжительность фильтрования (то есть работы фильтров без забивки), ТГД и выход депарафинизата, но повышается температура его застывания (табл. 6.14).

На практике содержание ацетона или МЭК в смеси с толуолом составляет соответственно 25–40 и 40–60 %.

На зарубежных НПЗ в последние годы широко применяют в качестве растворителей и процессов депарафинизации кетоны большей молекулярной массы, такие, как метилизобутилкетон, метилпропилкетон, метилизопропилкетон и др. Эти кетоны, по сравнению с ацетоном и МЭК, обладают повышенной растворяющей способностью при лучшей избирательности и применяются без добавления бензола или толуола. Важным их достоинством является низкий (практически нулевой) ТГД, большая относительная скорость фильтрования и большой выход депарафинизата (табл. 6.15). К недостаткам этих кетонов следует отнести их дефицитность в нашей стране и дороговизну. Более высокомолекулярные кетоны (с числом углеродных атомов более 6) характеризуются высокой вязкостью при низких температурах и более высокой температурой кипения и поэтому не используются в процессах депарафинизации и обезмасливания.

Результаты депарафинизации туймазинских рафинатов в растворе кетонов

Растворитель	Содержание кетона в растворителе, % об.	Температура, °С		ТЭД, °С	Относительное увеличение, %	
		конечного охлаждения	застывания масла		скорости фильтрования	выхода депарафинированного масла
Дистиллятный рафинат (350-500 °С)*						
Метилизобутилкетон	100	-25	-25	0	120	109
Ацетон	30	-25	-18	7	100	100
Метилизобутилкетон	100	-35	-35	0	110	105
Метилэтилкетон**	40	-35	-30	5	100	100
Ацетон	30	-35	-28	7	90	98
Остаточный рафинат (>500 °С)***						
Метилизобутилкетон	100	-25	-25	0	140	102
Метилэтилкетон**	40	-25	-20	5	100	100
Ацетон	30	-25	-18	7	96	95

* Кратность растворителя (масс.): на разбавление сырья – 3 : 1, на промывку – 1:1.

**Скорость фильтрования и выход депарафинированного масла в опытах с метилэтилкетонном приняты за 100 %.

***Кратность растворителя (масс.): на разбавление сырья – 4 : 1, на промывку – 1:1.

Разбавление сырья депарафинизации маловязким растворителем не только вызывает снижение вязкости кристаллизующего раствора, но и положительно влияет на микроструктуру выделяющегося парафина. Кристаллические образования, возникающие из маловязкого раствора, имеют более крупные и четкие формы.

При малой кратности растворителя к сырью вязкость раствора снижается недостаточно, что ведет к образованию дополнительных центров кристаллизации и, следовательно, образованию мелких труднофильтруемых кристаллов. С другой стороны, чрезмерное разбавление сырья растворителем снижает концентрацию твердых углеводородов в растворе. В результате этого средняя длина диффузионного пути кристаллизующихся молекул увеличивается настолько, что даже при медленном охлаждении они не успевают достигнуть поверхности первичных зародышей, что вызывает возникновение большого количества мелкодисперсных кристаллов парафинов. Оп-

тимальная величина кратности растворителя зависит от фракционного и химического состава сырья, его вязкости, химической природы растворителя и требований к качеству депарафинизатов. При этом следует учесть то обстоятельство, что с увеличением кратности растворителя повышаются эксплуатационные затраты. Очевидно, что с повышением вязкости сырья и глубины депарафинизации требуемая кратность растворителя будет возрастать.

Качество сырья. По влиянию качества сырья на эффективность процессов депарафинизации установлены следующие закономерности:

1. Чем выше температура кипения и вязкость сырья, тем меньше полнота выделения твердых парафинов, ниже скорость фильтрации и выше температура застывания депарафинизата. Поэтому процесс депарафинизации остаточных рафинатов характеризуется меньшими скоростями фильтрации и более низкой производительностью установок.

2. Чем выше вязкость сырья и содержание в нем кристаллизующихся компонентов, тем требуется большая кратность растворителя.

3. Чем уже фракционный состав сырья, тем выше скорость фильтрации, выход депарафинизата и меньше содержание масла в гаче.

Скорость охлаждения раствора сырья является одним из важных параметров процессов депарафинизации и обезмасливания, который обуславливает микроструктуру кристаллов парафинов. При высокой скорости охлаждения образуются мелкие кристаллы, снижающие скорость фильтрования и выход депарафинизата. Кроме того, при этом повышается содержание масла в гаче или петролатуме. При снижении скорости охлаждения раствора образуются агрегаты кристаллов, разделенные жидкой фазой и свободно перемещающиеся в дисперсионной среде. Это позволяет проводить процесс депарафинизации с высокой скоростью фильтрования. Выбор оптимальной скорости охлаждения определяется фракционным составом сырья, природой и кратностью растворителя. Обычно чем выше температура выкипания масляной фракции, тем меньше скорость охлаждения раствора. При прочих равных условиях последняя для дистиллятного сырья выше, чем для остаточного.

Практикой эксплуатации установок депарафинизации установлено, что скорость охлаждения наиболее важна на начальной стадии охлаждения, то есть в момент образования первичных центров кристаллизации. При температурах конечного охлаждения, когда основная масса парафинов выкристаллизовалась из раствора, скорость охлаждения может быть повышена.

На полноту и четкость отделения кристаллов парафинов от дисперсионной среды влияет также предварительная термическая обработка раствора до температуры, на 10–15°C превышающей температуру полной растворимости мельчайших частиц парафинов в масле, которые могут стать первичными центрами кристаллизации с образованием мелких кристаллов твердых углеводородов.

Порционная подача растворителя является эффективным способом создания благоприятных гидродинамических условий для роста кристаллов парафинов путем регулирования вязкости и концентрации фаз дисперсной системы в процессах депарафинизации и обезмасливания. При порционной подаче растворителя создаются условия для раздельной кристаллизации высоко- и низкоплавких парафинов. При первом разбавлении сырья часть растворителя подается в количестве, достаточном для образования первичных наиболее крупных кристаллов из высокоплавких парафинов нормального строения. При дальнейшем охлаждении раствора с подачей следующей порции растворителя осуществляется кристаллизация на первичных кристаллах более низкоплавких компонентов, в состав которых могут входить низкомолекулярные n-алканы, изоалканы и циклические углеводороды. Такой способ подачи растворителя позволяет не только повысить скорость фильтрования и выход депарафинизата, но и проводить процесс с большей скоростью охлаждения.

Порционная подача растворителя особенно эффективна при депарафинизации и обезмасливании дистиллятного сырья широкого фракционного состава. При депарафинизации рафинатов узкого фракционного состава этот способ менее эффективен из-за большей однородности состава кристаллизующихся парафинов.

Температура конечного охлаждения (фильтрования) должна быть ниже заданной температуры застывания депарафинизата на величину, равную ТГД (5 – 10°C) для кетонсодержащих растворителей.

6.5.3. Принципиальная технологическая схема установки двухступенчатой депарафинизации в растворе кетон-толуол

Установки депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей и петролатумов являются наиболее сложными, многостадийными, трудоемкими и дорогостоящими в производстве нефтяных масел. Они состоят из следующих основных отделений: кристаллиза-

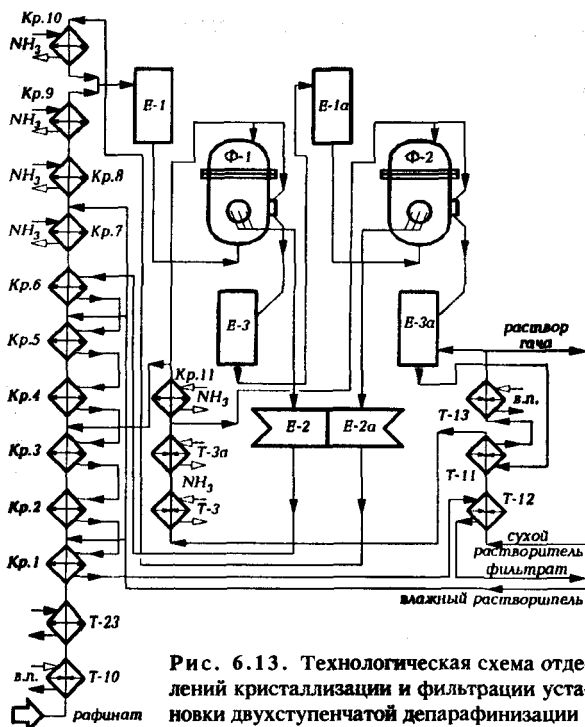


Рис. 6.13. Технологическая схема отделений кристаллизации и фильтрации установки двухступенчатой депарафинизации

ции и фильтрования (рис. 6.13), регенерации растворителя из раствора депарафинизата и растворов гача или петролатума (рис. 6.14), а также холодильного отделения. На первой ступени установок депарафинизации с двухступенчатым фильтрованием получают депарафинизат, а на второй ступени дополнительно извлекают масло из гача или петролатума.

Отделение кристаллизации и фильтрования. Сырье – рафинат – на-

сосом Н-1 через пароподогреватель Т-10 и водяной холодильник Т-23 подается в регенеративные кристаллизаторы КР-1–КР-6, где охлаждается фильтратом, полученным в I ступени фильтрации. Сырье разбавляется влажным и охлажденным сухим растворителями на выходе из КР-1, КР-3 и КР-5, иногда и КР-7. Растворители подаются соответственно насосами Н-2 и Н-11* из емкостей влажного Е-6а и сухого Е-6 растворителей.

Из регенеративных кристаллизаторов раствор сырья далее поступает через аммиачные кристаллизаторы КР-7–КР-9, где за счет испарения хладагента охлаждается до температуры фильтрования, в приемник Е-1, откуда самотеком на барабанные вакуумные фильтры I ступени Φ-1. В приемник Е-1 поступает также охлажденный фильтрат II ступени, подаваемый из Е-2а насосом Н-19 через аммиачный кристаллизатор КР-10.

* Насосы не показаны.

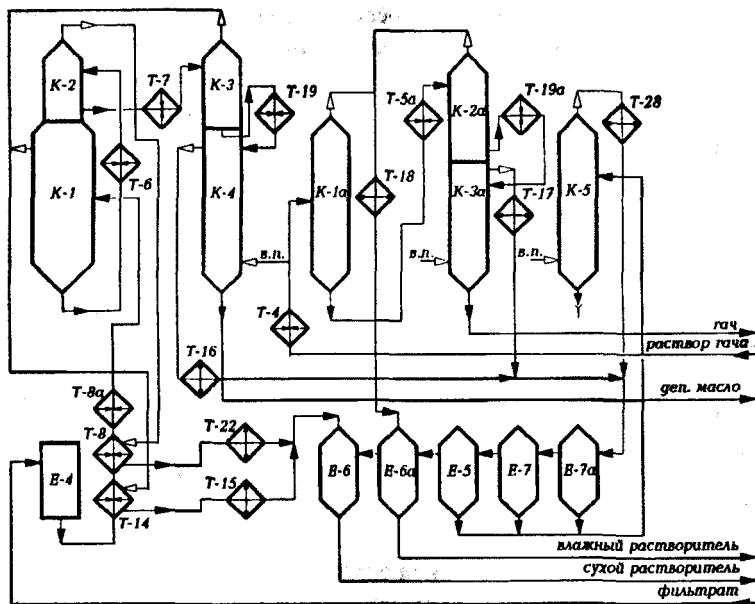


Рис. 6.14. Технологическая схема отделения регенерации растворителя установки двухступенчатой депарафинизации

Кристаллизаторы представляют собой горизонтальные теплообменники типа «труба в трубе». Внутренняя труба снабжена вращающимся валом с металлическими скребками для удаления парафинового слоя со стенок трубы. Раствор депарафинизируемого сырья прокачивается по внутренним трубкам, а хладагент (аммиак, пропан, этан или холодный фильтрат) – противотоком по межтрубному пространству.

Вакуумный фильтр представляет собой стальной барабан, вращающийся на подшипниках в герметично закрытом кожухе. На наружную поверхность барабана натянута фильтровальная ткань, основанием которой служит металлическая сетка. Охлажденный раствор сырья подается в днище корпуса фильтра. Уровень жидкости в фильтре поддерживается таким, чтобы в нее было погружено ~ 60 % поверхности барабана. При вращении барабана фильтрующая его поверхность последовательно погружается в суспензию сырья. В погруженной части барабана за счет вакуума во внутренних его сек-

циях, создаваемых вакуум-компрессором, отсасывающим инертный газ, происходит фильтрование. Фильтрат проходит через ткань, а кристаллы отлагаются на наружной поверхности ткани, образуя осадок в виде лепешки толщиной до 12 мм. По выходу из зоны фильтрования лепешка попадает в зону промывки, где промывается от масла охлажденным растворителем. Затем лепешка попадает в зону просушки, где из нее отсасывается оставшийся растворитель, и далее в зону отдувки инертным газом. После отдувки лепешка срезается ножом, скользящим по крепежной проволоке, направляется к шнеку и сбрасывается вместе с добавленным растворителем в приемник для гача или петролатума. По мере необходимости (когда ткань забивается кристаллами твердых углеводородов и льда) подачу сырья прекращают и проводят горячую промывку. Она может быть запрограммирована по времени и температуре промывки и на большинстве установок осуществляется автоматически в период рабочего цикла.

В процессе эксплуатации установки инертный газ непрерывно циркулирует в свободной от жидкости части корпуса барабана и емкостях, в которых имеется растворитель. В качестве инертного газа применяют генераторный газ, получаемый сжиганием очищенного газообразного топлива. Циркуляция инертного газа предотвращает образование взрывоопасной смеси воздуха и паров растворителя.

Фильтрат I ступени собирается в вакуум-приемнике Е-2, откуда насосом Н-4 прокачивается через регенеративные кристаллизаторы КР-6 – КР-1, теплообменник Т-12 и поступает в приемник Е-4 и далее в отделение регенерации растворителя.

Лепешка, снятая с фильтров I ступени, после разбавления растворителем собирается в сборнике Е-3. Отсюда она насосом Н-7а подается в приемник Е-1а и далее самотеком в фильтры Ф-2. Фильтрат II ступени поступает в вакуум-приемник Е-2а.

Лепешка твердых углеводородов с фильтров Ф-2 после разбавления растворителем подается шнеком в приемник Е-3а. Отсюда раствор гача (петролатума) насосом Н-7 подается в отделение регенерации растворителя.

Отделение регенерации растворителя. Регенерация растворителя из раствора депарафинизата (фильтрата) осуществляется в четырех ступени последовательно в трех отгонных колоннах К-1, К-2, К-3 и отпарной колонне К-4. Необходимое для отгона растворителя ко-

личество теплоты обеспечивается в теплообменниках Т-14 и Т-8 и паровыми подогревателями Т-8а, Т-6, Т-7 и Т-19. Пары сухого растворителя с верха отгонных колонн конденсируются и охлаждаются в теплообменниках Т-14, Т-8 и холодильниках Т-22 и Т-15, после чего конденсат направляется в емкость сухого растворителя Е-6. Смесь паров растворителя и воды из отпарной колонны К-4 конденсируется в холодильнике Т-16 и поступает в отстойник – декантатор Е-7а. Целевой продукт – депарафинизированное масло – откачивается насосом Н-14 в товарный парк.

Во избежание «замазывания» сухого растворителя на верхние тарелки К-1, К-2 и К-3 подается в качестве орошения растворитель.

Регенерация растворителя из раствора гача (петролатума) производится в три ступени: сначала в двух отгонных К-1а и К-2а, затем в отпарной колонне К-3а. Тепло для испарения паров растворителя из раствора гача подводится пароподогревателями Т-4, Т-5а и Т-19а. С верха колонн К-1а и К-2а отходят пары не сухого, а влажного растворителя, поскольку содержащаяся в растворе сырья вода кристаллизуется в процессе охлаждения и при фильтровании остается в лепешке гача.

Пары влажного растворителя после конденсации и охлаждения в Т-18 направляются в емкость влажного растворителя Е-6а.

Смесь паров растворителя и воды из К-3а конденсируется и охлаждается в холодильнике Т-17 и поступает в отстойник-декантатор обводненного растворителя Е-7а. Гач (петролатум) из колонны К-3а откачивается насосом Н-10 в резервуарный парк. В декантаторе Е-7а обводненный растворитель отстаивается и разделяется на два слоя. Верхний слой (вода в растворителе) перетекает в следующие декантаторы Е-7 и Е-5 и поступает в емкость влажного растворителя Е-6а. Нижний слой (растворитель в воде) из декантаторов подается насосом Н-13 в верхнюю часть укрепляющей кетоновой колонны К-5. Пары растворителя и воды, выходящие с верха К-5, конденсируются в Т-28, конденсат поступает в Е-7а. С низа колонны К-5 отводится в канализацию дренажная вода.

На некоторых современных установках депарафинизации тепло, необходимое для регенерации растворителя, обеспечивается не водяным паром, а теплоносителем, подогреваемым в печах.

Ниже приведен температурный режим регенерации кетон-ароматического растворителя:

Колонны	Температура на входе, °С	Количество отгоняемого растворителя в % масс. от общего количества
----------------	-------------------------------------	---

К-1	90-105	35-45
К-2	145-165	35-50
К-3	155-165	до 10
К-4	150-160	до 5
К-1а	~110	40-50
К-2а	150-160	45-55
К-3а	155-165	до 5

Технологический режим депарафинизации рафинатов селективной очистки дистиллятных и остаточных фракций из западно-сибирских нефтей приведен в табл. 6.16.

Таблица 6.16

Технологический режим депарафинизации рафинатов селективной очистки фракций из сернистых западно-сибирских нефтей

Показатель	Сырье			
	дистилляты			деасфаль- тизат
	маловязкий*	средней вязкости	вязкий	
Кратность разбавления сырья, растворитель: сырье (по массе)				
перед 1-й ст.	(2,5+4,8):1	(1,4+1,8): 1	(1,5+2,5):1	(2,5+3,3):1
перед 2-й ст.	(0,6+2,0):1	(0,4+0,5):1	(0,5+0,8):1	(0,5+0,9):1
Кратность промывки лепешки на фильтрах, растворитель : сырье (по массе)				
на 1-й ст.	(0,5+1,0):1	(0,5+1,0):1	(0,5+1,2):1	(0,8+1,4):1
на 2-й ст.	(0,3+0,7):1	(0,2+0,5):1	(0,2+0,5):1	(0,3+1,0):1
Температура фильтрования, °С				
на 1-й ст.	- 48 + - 57	-20 + -25	-20 + -25	- 20 + - 25
на 2-й ст.	- 24 + - 38	-10+ -20	-10+ -20	-15+ -20
Скорость фильтрования, м ³ /м(м ² ч)				
на 1-й ст.	0,3+0,8	0,3+0,8	0,3+0,8	0,3+0,6
на 2-й ст.	0,2+0,7	0,3+0,6	0,3+0,6	0,2+0,3
Скорость охлаждения суспензии перед 1-й ст. °С/мин	2,5+6	3+7	3+7	2+5

* Низкотемпературная (глубокая) депарафинизация.

Материальный баланс двухступенчатой депарафинизации в растворе МЭК – толуол дистиллятных и остаточных рафинатов их сернистых западно-сибирских нефтей приведен ниже.

	вязкий дистиллят	геасфальтизат
1-я ступень		
Поступило, %		
Сырье	100	100
Растворитель на разбавление	80	155
Фильтрат 2-й ст. на разбавление	120	145
Растворитель на промывку	100	100
Всего	400	500
Получено, %		
Раствор депарафинированного масла	330	422
в том числе		
масло (целевой продукт)	80	75
растворитель	250	347
Раствор гача (петролатума)	70	78
в том числе		
гач (петролатум)	30	33
растворитель	40	45
Всего	400	500
2-я ступень		
Поступило, %		
Раствор гача (петролатума) 1-й ст.	70	78
Растворитель на разбавление	60	80
Растворитель на промывку	40	60
Всего	170	218
Получено, %		
Раствор гача (петролатума) 2-й ст.	50	73
в том числе		
гач (петролатум)	20	25
растворитель	30	48
Фильтрат 2-й ст.	120	145
в том числе		
масло*	10	8
растворитель	110	137
Всего	170	218

*Масло, содержащееся в фильтрате 2-й ступени, из процесса не выводится, циркулируя в составе фильтрата 2-й ступени, подаваемого на разбавление сырья перед 1-й ступенью.

В табл. 6.17 представлены примерные данные по режиму фильтрации, выходу и качеству депарафинизата, полученные при депарафинизации рафинатов из некоторых нефтей.

Процессы обезмасливания гачей (петролатумов) осуществляются на подобных депарафинизации установках с использованием тех же растворителей, но с большей кратностью (5–9:1) к сырью и при повышенных температурах фильтрации (0 – 5 °С).

Дальнейшим развитием многоступенчатых схем фильтрования в процессах депарафинизации является разработка и освоение в производстве масел совмещенных процессов депарафинизации – обезмасливания. На таких установках фильтрование проводится в три – пять ступеней, при этом одновременно осуществляется депарафинизация рафинатов и обезмасливание гачей или петролатумов.

Глубокая депарафинизация применяется при производстве низкозастывающих маловязких масел, таких, как трансформаторное, конденсаторное, арктическое и др. Процесс проводят также в растворе кетон-толуол при температурах конечного охлаждения и фильтрования суспензий от –62 до –64 °С. Такая низкая температура охлаждения не может быть достигнута в аммиачных кристаллизаторах, поэтому на конечной стадии охлаждения в качестве хладагента используют сжиженный этан. Глубокой депарафинизации подвергаются только маловязкие рафинаты, твердые углеводороды, которые состоят в основном из n-алканов, образующих крупные кристаллы, что позволяет при фильтровании с достаточной полнотой отделять твердую фазу от жидкой и получать масла с температурами застывания от –45 до –55 °С. Выход глубокодепарафинированного масла – составляет 55 – 65 % масс, от сырья.

Технологическая схема процесса глубокой депарафинизации аналогична схеме обычной депарафинизации, за исключением того, что после регенеративных и аммиачных (или пропановых) кристаллизаторов раствор рафината дополнительно охлаждается в этановых кристаллизаторах. Глубокую депарафинизацию обычно проводят с двухступенчатым фильтрованием, а иногда и в три ступени, последовательно повышая температуру.

Примерные показатели процесса депарафинизации рафинатов

Исходная нефть и происхождение рафината	Качество сырья			Режим			Выход, % масс.			Качество депарафинированного масла			
	ρ_4^{20}	V_{100} сСт	коксуемость, % масс.	растворитель: сырье	температура, °С	ТТД, °С	депарафинированного масла	гача (петролатума)	потери	ρ_4^{20}	V_{100} сСт	ИВ	коксуемость, % масс.
Волгоградская													
из дистиллята	0,869	5,9	-	4:1	-28	13	84	15,5	0,5	0,873	6,4	86	-
из остатка	0,880	20,9	0,47	4,5:1	-27	12	81	(18)	1	0,883	22,5	85	0,51
Туймазинская													
из дистиллята	0,878	7,1	-	3,5:1	-27	13	75	24,5	0,5	0,885	7,8	85	-
из остатка	0,884	17,1	0,42	4:1	-28	13	66	(33)	1	0,892	21,6	85	0,53
Ромашкинская													
из остатка	0,887	19,7	0,40	4:1	-29	12	65	(34)	1	0,893	21,5	84	0,45
Самотлорская													
из остатка	0,872	15,2	0,29	4:1	-27	12	79	(20)	1	-	-	-	-

*Данные приведены для растворителя ацетон-бензол-толуол чаще всего в соотношении 30:35:35.

6.5.4. Разновидности процессов депарафинизации экстрактивной кристаллизацией

В производствах нефтяных масел применяются также другие виды процессов депарафинизации, такие, как пропановая депарафинизация, «Эделеану», «Дилчил» и другие, отличающиеся используемыми растворителями и в связи с этим, некоторыми технологическими особенностями.

Процесс депарафинизации пропаном. В этом процессе пропан используется одновременно как растворитель, хладоагент и инертный газ, что несколько упрощает аппаратное оформление и снижает энергетические затраты в отделениях как кристаллизации и фильтрования, так и регенерации растворителя, тем самым повышает экономичность процесса.

Вследствие малой вязкости раствора сырья в сжиженном пропане скорость охлаждения при пропановой депарафинизации значительно выше, чем при использовании кетоновых растворителей. В процессе охлаждения, особенно остаточного сырья, совместная кристаллизация твердых углеводородов и оставшихся в рафинате смолистых веществ приводит к образованию крупных (дендритных) кристаллов, что обеспечивает повышенную скорость их фильтрования. Вследствие высокой растворяющей способности пропана кратность его к сырью небольшая и составляет от 0,8:1 до 2:1 (об.).

При пропановой депарафинизации дистиллятных рафинатов из-за образования мелкокристаллических парафинов скорость фильтрования, по сравнению с депарафинизацией полярными растворителями ниже. Повысить эффективность этого процесса в данном случае можно добавлением некоторых присадок, способствующих образованию более крупных кристаллов. Благодаря низкой избирательности пропана процесс депарафинизации проходит с высоким ТГД (15 – 25 °С) и потому требует глубокого охлаждения, что является его основным недостатком.

Процесс депарафинизации «Эделеану». Растворителем служит смесь дихлорэтана (40 – 70 %) – осадителя твердых углеводородов и метилхлорида (60 – 30 %) – растворителя некристаллизующихся компонентов сырья. Процесс проводится на тех же установках, что и кетоновая депарафинизация. Основные достоинства растворителя процесса «Эделеану»:

- 1) низкий температурный градиент (0–1 °С) депарафинизации, что дает существенную экономию холода;
- 2) высокая скорость фильтрования (до 200 кг/м²·ч);

3) растворители не горят и не образуют взрывоопасных смесей, в результате отпадает необходимость в системе инертного газа.

Недостатком растворителей является низкая их термическая стабильность – они разлагаются при 130–140 °С с образованием коррозионно-агрессивных продуктов разложения.

Процесс депарафинизации «Дилчил» применяется для депарафинизации дистиллятных и остаточных рафинатов с использованием смеси МЭК с метилизобутилкетонем или толуолом. Процесс отличается от традиционных использованием весьма эффективных кристаллизаторов «Дилчил» оригинальной конструкции. В кристаллизаторах этого процесса используется прямое впрыскивание предварительно охлажденного в аммиачном холодильнике растворителя и поток нагретого в паровом подогревателе депарафинируемого сырья. В результате такой скоростной кристаллизации образуются разрозненные компактные слоистые кристаллы сферической формы. Внутренний слой этих кристаллов состоит из первичных зародышей из высокоплавких парафинов, а внешний слой образован из кристаллов низкоплавких углеводородов. Суспензия из кристаллизатора «Дилчил» после охлаждения до требуемой температуры в скребковых аммиачных кристаллизаторах затем направляется в вакуумные фильтры.

Благодаря такой компактной сферической форме кристаллов процесс можно вести при высоких скоростях фильтрования и достигать высоких выходов депарафинизата при одновременном снижении вдвое содержания масла в гаче. Температурный градиент депарафинизации в этом процессе составляет от 0 до 7 °С. Для предотвращения образования льда в оборудовании, работающем с холодным растворителем, применяют систему обезвоживания растворителя.

6.6. Краткие сведения о прочих процессах депарафинизации

К их числу можно отнести следующие процессы депарафинизации:

- гидрокаталитическую,
- цеолитную,
- карбамидную,
- микробиологическую.

Гидрокаталитическая депарафинизация предназначена для снижения температуры застывания нефтепродуктов, прежде всего дизельных топлив и смазочных масел. Снижение температуры засты-

вания нефтепродуктов достигается путем селективного гидрокрекинга и гидроизомеризации нормальных парафиновых углеводородов на специально разработанных селективных катализаторах.

Теоретические основы и технология каталитической гидродепарафинизации, а также процессов гидроочистки и гидрокрекинга масляных фракций будут рассмотрены в главе 10.

6.6.1. Процесс цеолитной депарафинизации «Парекс»

Целевым назначением процесса, разработанного в Германии (бывшей ГДР), является получение из дистиллятных, преимущественно керосиновых и дизельных фракций жидких нормальных парафинов высокой степени чистоты и низкозастывающих денормализатов – компонентов зимних и арктических сортов реактивных и дизельных топлив. Получаемые в процессе «Парекс» парафины используются как сырье для производства белково-витаминных концентратов, моющих средств, поверхностно-активных веществ и других продуктов нефтехимического синтеза. Сырьем процесса является прямоточный керосиновый дистиллят широкого или узкого фракционного состава (в зависимости от требований, предъявляемых к продуктам), который предварительно подвергается гидроочистке. В качестве адсорбента используется цеолит цеосорб 5AM (типа CaA). Используемый адсорбент – цеолит, обладающий молекулярно-ситовым эффектом, избирательно адсорбирует n-алканы из смесей их с углеводородами изо- или циклического строения. Характерной особенностью процесса «Парекс» является проведение адсорбции в среде циркулирующего водородсодержащего газа, являющегося газом-носителем сырья. Применение циркулирующего газа-носителя препятствует быстрому падению адсорбционной емкости цеолита и способствует удлинению пробега установки. Десорбция адсорбента осуществляется нагретыми парами аммиака – вытеснителя адсорбированных n-алканов. Обе стадии процесса – адсорбция и десорбция – являются парофазными, осуществляются при температуре около 380°C и давлении 0,5–1 МПа. Длительность адсорбции примерно в 2 раза меньше продолжительности десорбции. Поэтому на установке предусмотрены 3 периодически переключаемые абсорбера со стационарным слоем цеолита, один из которых работает в режиме адсорбции, а два других в данный период – как десорберы.

Ниже, в качестве примера, приведены показатели качества сырья и продуктов цеолитной депарафинизации:

Показатели:	Сырье (240–320 °С)	Жидкие парафины	Денор- мализат
Плотность, кг/м ³	817	770	828
Температура, °С			
застывания	–22	8	–60
помутнения	–19	9	–47
Содержание, % масс.			
н-парафинов	21,3	99	4,0
серы	0,01	–	0,011

Степень извлечения н-алканов в процессе составляет 90–95 % масс. от потенциала.

6.6.2. Карбамидная депарафинизация

Это промышленный процесс, применяемый при производстве низкозастиывающих топлив, маловязких масел и жидких парафинов. Последние используются как сырье при производстве синтетических жирных кислот и спиртов, α -олефинов, моющих средств, поверхностно-активных веществ и др. Карбамидная депарафинизация отличается от депарафинизации избирательными растворителями возможностью проведения процесса при положительных температурах.

Процесс основан на способности карбамида образовывать кристаллические комплексы с парафиновыми углеводородами нормального строения с числом углеродных атомов не менее шести.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что чистый карбамид (мочевина) имеет тетрагональную структуру. В процессе комплексообразования происходит перестройка его кристаллической структуры в гексагональную, состоящую из шести молекул карбамида, расположенных по спирали. Внутри спирали образуется канал (туннель) гексагональной формы эффективным диаметром 5,25 Å. Поперечное сечение молекул н-алканов составляет около 4,2 Å, поэтому они хорошо вписываются в канал и удерживаются в нем за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Комплекс с карбамидом могут образовывать и длинноцепные углеводороды с циклическими структурами. Так, при наличии одной метильной боковой группы для образования комплекса требуется не менее 10, а в случае этильной – не менее 24 атомов углерода в нормальной цепи. Алкилзамещенные циклические углеводороды способны образовывать комплекс с карбамидом при наличии в них

алкильной цепи из 20 – 25 и более атомов углерода. Следовательно, для образования комплекса важны не химическая природа, а конфигурация и размеры молекул углеводов.

Процесс комплексообразования обратим: образующийся комплекс при нагревании распадается:



где m – отношение числа молей карбамида и n -алкана (обычно $m \approx 0,7n$, где n – число углеродных атомов n -алкана).

Комплексообразование целесообразнее по условиям равновесия проводить при высокой концентрации карбамида и относительно низкой температуре (20 – 45 °С), что является важным достоинством процесса. Другим существенным преимуществом карбамидной депарафинизации является значительно более высокая селективность по отношению к нормальным парафиновым углеводородам, что определяет большой выход денормализата (75 – 90 % масс.). Однако селективность карбамида снижается с повышением температуры кипения сырья депарафинизации. Поэтому карбамидная депарафинизация применяется преимущественно для получения низкозастывающих дизельных топлив и маловязких масел.

Образование комплексных соединений карбамида является экзотермическим процессом, тепловой эффект которого в расчете на один атом углерода (n) в молекуле n -алкана составляет $\approx 6,7$ кДж.

Необходимым условием процесса комплексообразования является наличие в системе активатора – облегчающего и ускоряющего образование комплекса. В качестве активаторов процесса наибольшее распространение получили вода, спирты (метиловый, этиловый, изопропиловый) и кетоны (ацетон, МЭК). Активатор, являясь полярным веществом, способствует гомогенности среды, ослабляет связи парафиновых углеводородов с другими компонентами сырья, способствует перестройке кристаллической структуры карбамида из тетрагональной в гексагональную, повышая тем самым его активность. Для понижения вязкости масляного сырья в процессе применяют растворители (бензол, бензин, дихлорэтан). Часто функцию растворителя выполняют вещества, являющиеся одновременно активатором процесса – высшие кетоны и спирты.

Процесс комплексообразования проводят при интенсивном перемешивании, которое способствует более тесному контакту компонентов реагирующей смеси и тем самым интенсифицирует процесс. Время контакта зависит от качества сырья и обычно составляет 30 – 60 минут.

Разработаны и внедрены различные варианты карбамидной депарафинизации, различающиеся по агрегатному состоянию применяемого карбамида, природе растворителя и активатора, оформлению реакторного блока, способу отделения и разложения комплекса, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

В процессе депарафинизации раствором карбамида в обводненном изопропиловом спирте получены следующие результаты:

	Дизельное топливо	Маловязкое масло
Выход, % масс. на сырье		
генормализата	82–83	85–86
парафина	10–12	6–10
Температура, °С		
застывания генормализата	–45	–45
плавления парафина	18–22	28–31
Содержание в парафине ароматических углеводородов, не более	2	3

6.6.3. Процессы микробиологической депарафинизации

Эти процессы основаны на способности некоторых видов микробов избирательно окислять парафиновые углеводороды, преимущественно нормального строения в качестве источника энергии, необходимой для их жизнедеятельности. Биомасса, накопленная микроорганизмами в результате процесса окисления алканов, является побочным продуктом процесса и после выделения в чистом виде используется в качестве основы для получения кормового белка. Депарафинизат используют как компонент зимнего дизельного топлива.

Депарафинизация нефтяных фракций проводится в водной среде с добавками питательных солей (при температуре 28 – 30 °С) в депарафинизаторе, где при соблюдении требуемых условий культивирования (рН, температура, аэрирование и др.) происходит окисление непрерывно поступающей нефтяной фракции. Выделение депарафинизата из стойкой эмульсионной смеси с микробной массой и водой проводится при помощи добавления «комплекса», представляющего собой 10 %-ный раствор кальцинированной соды (2%) и аммиака (8 %), и отстаивания.

6.7. Краткие сведения о прочих физико-химических процессах очистки масел

К числу их относятся процессы, в которых используются явления адсорбционного разделения (адсорбционная очистка, в том числе контактная доочистка отбеливающими землями) и химического взаимодействия кислот и щелочей с компонентами масляного сырья (кислотно-щелочная или кислотно-контактная очистки).

6.7.1. Процессы адсорбционной очистки масел

Эти процессы предназначены для производства базовых масел различного уровня вязкости, деароматизированных жидких и твердых парафинов и специальных углеводородных жидкостей. Они основаны на избирательном выделении полярных компонентов сырья (смолистых веществ, кислород- и серосодержащих углеводородов, остатков избирательных растворителей) на поверхности адсорбентов. Высокая адсорбируемость полярных компонентов сырья на активном высокопористом адсорбенте обусловлена ориентационным и индукционным взаимодействиями полярных и поляризуемых компонентов сырья с активными центрами поверхности адсорбента. В качестве адсорбентов при очистке и доочистке масел применяют природные глины (опоки или отбеливающие земли) и синтетические (силикагель, алюмогель и алюмосиликаты). Активность природных глин повышают обработкой их слабой серной кислотой или термической обработкой при 350 – 450 °С. Синтетические адсорбенты активнее, но значительно дороже природных.

В масляных производствах получили применение следующие способы адсорбционной очистки:

- 1) периодические процессы фильтрованием через неподвижный слой гранулированного адсорбента (перколяционные процессы);
- 2) полупериодические процессы контактной доочистки депарафинизатов тонкоизмельченным адсорбентом (отбеливающей землей) с последующим фильтрованием суспензии в дисковых и рамных (или барабанных) фильтрах;
- 3) непрерывные противоточные процессы с движущимся слоем микросферического синтетического алюмосиликата (применяемые для доочистки парафинов карбамидной депарафинизации или вместо селективной очистки масел).

В адсорбционном процессе большое значение имеют размер частиц адсорбента (дисперсность), пористость и удельная поверхность. С

увеличением дисперсности частиц возрастает поверхность контакта адсорбента с сырьем, что повышает эффективность процесса. Однако слишком мелкие частицы адсорбента или замедляют фильтрование, или легко проходят через фильтровальную ткань и трудно отделяются от очищенного масла. Для каждого вида сырья и способа контактирования существует оптимальный размер частиц адсорбента.

Адсорбция – экзотермический процесс, и ей благоприятствует понижение температуры. При повышенных температурах ускоряется процесс обратный адсорбции – десорбция. При необратимой или труднодесорбируемой адсорбции регенерацию адсорбента проводят часто путем выжигания адсорбированных компонентов. Значительное влияние на эффективность адсорбции оказывает вязкость сырья, которая определяет скорость диффузии адсорбируемых компонентов в поры адсорбента. Для понижения вязкости очищаемого продукта обычно применяют растворители (например, легкие нефтяные фракции) и повышают температуру процесса.

В процессе непрерывной адсорбционной очистки дистиллятных масел получают два рафината: рафинат I – основной очищенный продукт и рафинат II – десорбированный с поверхности адсорбента обессмоленный ароматизированный концентрат. Остающиеся на адсорбенте смолистые и другие коксогенные вещества выжигаются в процессе регенерации.

Адсорбционной очисткой на базе маловязких масляных дистиллятов вырабатываются масла: из рафината I – трансформаторное, гидравлическое, специальные электроизоляционные и др.; из рафинатов II – ароматизированные масла – наполнители каучука, смягчители резиновых смесей и пр. В процессе адсорбционной очистки трансформаторного дистиллята получают 87–89 % рафината I и 6–8 % ароматизированного масла.

Контактная доочистка масел. Процесс является завершающей стадией производства базовых масел (когда не предусматривается их гидроочистка) и предназначен для улучшения цвета и повышения стабильности их качества при хранении, а также для удаления остатков растворителей и продуктов разложения, образовавшихся на предыдущих стадиях переработки.

Контактная доочистка как разновидность адсорбционных процессов основана на способности тонкодиспергированных природных адсорбентов (отбеливающих земель) удалять из масла смолистые соединения и полициклические ароматические углеводороды. Их адсорбция происходит вследствие повышенной их полярности и предпочтительной адсорбируемости.

Контактная доочистка масел отбеливающими глинами проводится при 150 – 300 °С. Чем выше вязкость сырья, тем выше температура доочистки. Время контактирования не превышает 30 мин.

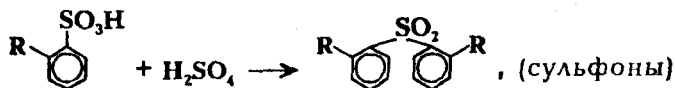
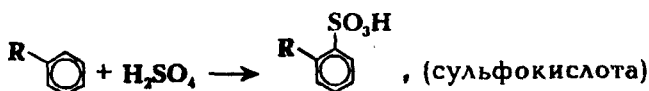
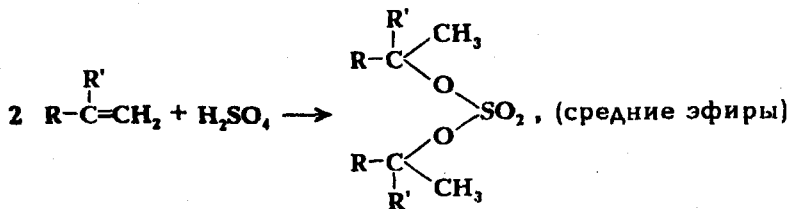
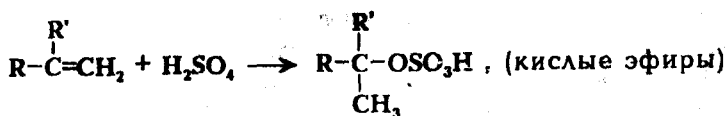
Выход целевого продукта при контактной доочистке составляет для дистиллятного сырья 96 – 98 % и остаточного сырья – 93 – 95 %. Потери масла слагаются из отгона, образующегося при термokatалитическом разложении сырья, от извлекаемых адсорбентом полярных компонентов и части масла, механически удерживаемой в лепешке отбеливающей земли. Содержание масла в отработанном адсорбенте доходит до 50 %. Из-за трудоемкости и низкой эффективности методов регенерации в промышленных условиях отработанные земли обычно не регенерируют и применяют в кирпичном и цементном производствах и других отраслях.

В результате контактной доочистки состав и свойства масел изменяются незначительно: улучшается цвет, уменьшаются содержание серы и коксуемость, повышается температура вспышки. Недостатками процесса контактной доочистки являются: большие потери масла с отработанной землей, которую трудно регенерировать; высокие транспортные расходы в случае отсутствия глин вблизи НПЗ, что резко повышает стоимость товарной продукции; поэтому в последние годы этот процесс заменяется гидроочисткой (см. гл.10).

6.7.2. Кислотная очистка масел

Процессы сернокислотной очистки применяются для удаления непредельных, гетероорганических, смолисто-асфальтовых соединений и полициклических ароматических углеводородов из масляных фракций уникальных малосернистых беспарафинистых нефтей типа бакинских и эмбенских с целью получения масел малотоннажного и специального ассортимента. В последние годы заменяются на более совершенные и эффективные экстракционные и гидрогенизационные процессы. В перспективе могут сохраниться только для выработки белых масел.

При обработке серной кислотой перечисленные выше нежелательные компоненты масляных фракций подвергаются реакциям сульфирования с образованием кислых эфиров, сульфокислот, сульфонов, дисульфидов и т.д.:



В процессе протекают также побочные, катализируемые серной кислотой, реакции алкилирования аренов алкенами, полимеризации алкенов, поликонденсации аренов, смол, гидродегидрополимеризации и др.

Обработанная серной кислотой масляная фракция разделяется на два слоя: верхний (кислое масло), содержащий целевые компоненты, незначительное количество продуктов реакций и кислоты, растворенные в масле; нижний слой, содержащий продукты реакций, избыток кислоты и масло, механически увлеченное в нижний слой.

Технологические режимы сернокислотной очистки зависят от химического и фракционного состава сырья и требуемого качества очищаемого масла. Основными факторами, влияющими на результаты очистки, являются: температура, концентрации и кратность кислоты (к сырью), продолжительность контакта и последовательность обработки и порядок введения (например, порционная подача) кислоты.

Повышение температуры сернокислотной очистки приводит к снижению выхода целевого продукта и резкому увеличению выхода кислого гудрона вследствие усиления реакций сульфирования и повышения растворяющего действия кислоты. При низких температурах из-за высокой вязкости раствора затрудняется отделение кислого гудрона. В этой связи очистку обычно проводят при 40–60 °С. Расход кислоты зависит от состава сырья: для дистиллятных масел – 3–10 % масс., остаточных – 15–20 % масс. Для получения белых парфюмер-

ных и медицинских масел используют дымящую серную кислоту. При очистке дистиллятных масел применяют 92 – 98 %-ную кислоту.

Контактирование сырья с кислотой осуществляют обычно в цилиндрических мешалках с коническим дном. Продолжительность перемешивания 30 – 80 мин (зависит от интенсивности работы мешалки и требуемой глубины очистки), время отстаивания кислого гудрона до 10 ч. Для ускорения осаждения используют часто коагулянты (раствор жидкого стекла или едкого натра) или применяют электроразделители.

Кислые масла нейтрализуют с целью удаления остатков продуктов сульфирования путем щелочной очистки (4 %-ным водным раствором щелочи при 40 – 50 °С) или контактной доочистки отбеливающими землями. При этом щелочная очистка применяется только для маловязких масел. Процесс контактной доочистки осуществляется на типовой установке.

Процессы сернокислотной очистки могут быть периодическими и непрерывными. На установках непрерывного действия применяются смесители, дозирующие насосы для кислоты, центрифуги для отделения кислого гудрона и др.

Вопросы

1. Дайте определение и краткую характеристику следующих понятий: критическая температура растворения, растворяющая способность и избирательность растворителей.
2. Какие требования предъявляются к растворителям?
3. По каким показателям можно оценить эффективность экстракторов? Укажите типы экстракторов.
4. Перечислите типы межмолекулярных взаимодействий и дайте их краткую характеристику.
5. Какие углеводороды относятся к неполярным и какие к полярным растворителям?
6. Каковы растворяющие и избирательные свойства полярных растворителей?
7. Перечислите основные закономерности растворимости углеводородных компонентов в полярных растворителях.
8. Почему применяют смешанные растворители?
9. Каково целевое назначение процесса пропановой деасфальтизации? Какие еще, кроме пропана, применяются растворители?
10. Как влияет фракционный и химический состав гудрона на выход и качество деасфальтизата?
11. Каково влияние технологических параметров на выход и качество деасфальтизата?
12. Приведите принципиальную технологическую схему установок одноступенчатой пропановой деасфальтизации гудрона.

13. В чем сущность и достоинства пропановой деасфальтизации с регенерацией растворителя в сверхкритических условиях? Приведите принципиальную схему узла регенерации пропана этого процесса.

14. Приведите принципиальную схему блока экстракции установки двухступенчатой пропановой деасфальтизации гудрона и сопоставьте ее материальный баланс с одноступенчатым процессом.

15. Каково целевое назначение процессов селективной очистки масел? Какие растворители применяются в этих процессах?

16. Сопоставьте по эффективности селективной очистки фенол, фурфурол и N-метилпирролидон.

17. Кратко охарактеризуйте влияние качества сырья и технологических параметров на выход и качество рафината.

18. Приведите принципиальную технологическую схему установки фенольной очистки масел и режимные параметры в колоннах.

19. Каковы отличительные особенности селективной очистки масел N-метилпирролидоном?

20. Укажите целевое назначение и разновидности процессов депарафинизации кристаллизацией.

21. Укажите основные закономерности застывания углеводородных компонентов масел.

22. Какова кристаллическая структура твердых углеводородов? Укажите их групповой химический состав.

23. Каковы влияния природы, состава и кратности растворителя на процесс депарафинизации?

24. Объясните влияние качества сырья и технологических параметров на процесс депарафинизации.

25. Приведите принципиальную технологическую схему отделений кристаллизации и фильтрации установки двухступенчатой депарафинизации масел.

26. Приведите принципиальную схему отделения регенерации растворителя установки депарафинизации масел.

27. Укажите отличительные особенности процесса глубокой депарафинизации.

28. Дайте краткую характеристику другим разновидностям сольвентной депарафинизации кристаллизацией.

29. Дайте краткую характеристику процесса цеолитной депарафинизации «Парекс».

30. Укажите целевое назначение процесса карбамидной депарафинизации и объясните физико-химическую его сущность.

31. Дайте краткую характеристику процесса адсорбционной очистки масел.

32. Укажите химическую сущность, достоинства и недостатки процессов кислотной очистки масел.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

7.1. Типы и назначение термических процессов

Под термическими процессами подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья – совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, то есть без применения катализаторов. Основные параметры термических процессов, влияющие на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов, – качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза*.

В современной нефтепереработке применяются следующие типы термических процессов:

1. Термический крекинг высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2 – 4 МПа) и температуре 500 – 540 °С с получением газа и жидких продуктов.

С начала возникновения и до середины XX в. основным назначением этого «знаменитого» в свое время процесса было получение из тяжелых нефтяных остатков дополнительного количества бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной детонационной стойкостью (60 – 65 пунктов по ОЧММ), но низкой химической стабильностью. В связи с внедрением и развитием более эффективных каталитических процессов, таких, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование и др., процесс термического крекинга остаточного сырья как бензинопроизводящий ныне утратил свое промышленное значение. В настоящее

* Термин, употребляемый применительно к термическим процессам, по аналогии с катализом в каталитических процессах.

время термический крекинг применяется преимущественно как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля. Применительно к тяжелым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получивший название висбрекинга, – процесс легкого крекинга с ограниченной глубиной термоллиза, проводимый при пониженных давлениях (1,5 – 3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива.

2. Коксование – длительный процесс термоллиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температурах 470 – 540 °С. Основное целевое назначение коксования – производство нефтяных коксов различных марок в зависимости от качества перерабатываемого сырья. Побочные продукты коксования – малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

3. Пиролиз – высокотемпературный (750 – 800 °С) термоллиз газообразного, легкого или среднестиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефинсодержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жидкость широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов.

4. Процесс получения технического углерода (сажи) – исключительно высокотемпературный (свыше 1200 °С) термоллиз тяжелого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жесткий пиролиз, направленный не на получение олефинсодержащих газов, а на производство твердого высокодисперсного углерода – продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья по существу на составляющие элементы.

5. Процесс получения нефтяных пеков (пекование) – новый внедряемый в отечественную нефтепереработку процесс термоллиза (карбонизации) тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (360 – 420 °С) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта – пека – в процессе получают газы и керосино-газойлевые фракции.

6. Процесс получения нефтяных битумов – среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжелых нефтяных остатков (гудронов, асфальтитов деасфальтизации), проводимый при атмосферном давлении и температуре 250 – 300°С.

7.2. Теоретические основы термических процессов переработки нефтяного сырья

7.2.1. Основы химической термодинамики термических реакций углеводородов

В термических, а также каталитических процессах нефтепереработки одновременно и совместно протекают как эндотермические реакции крекинга (распад, дегидрирование, деалкилирование, деполимеризация, дегидроциклизация), так и экзотермические реакции синтеза (гидрирование, алкилирование, полимеризация, конденсация) и частично реакции изомеризации с малым тепловым эффектом. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что в продуктах термоллиза (и катализа) нефтяного сырья всегда содержатся углеводороды от низкомолекулярных до самых высокомолекулярных: от водорода и сухих газов до смолы пиролиза, крекинг-остатка и кокса или дисперсного углерода (сажи). В зависимости от температуры, давления процесса, химического состава и молекулярной массы сырья возможен термоллиз с преобладанием или реакций крекинга, как, например, при газофазном пиролизе низкомолекулярных углеводородов, или реакций синтеза как в жидкофазном процессе коксования тяжелых нефтяных остатков. Часто термические и каталитические процессы в нефте- и газопереработке проводят с подавлением нежелательных реакций, осложняющих нормальное и длительное функционирование технологического процесса. Так, гидрогенизационные процессы проводят в среде избытка водорода с целью подавления реакций коксообразования.

Из курса физической химии известно, что термодинамическая вероятность протекания химических реакций, независимо от того, являются они или нет термическими или каталитическими (поскольку катализатор не влияет на равновесие реакций), определяется знаком и величиной изменения свободной энергии Гиббса ΔZ .

Если уравнение какой-либо (j -й) химической реакции написать в виде

$$\sum_{i=1}^m \nu_{ij} A_i = 0 \quad (j=1, 2, \dots, s), \quad (7.1)$$

где i – номер химического вещества A_i ;

j – номер реакции;

m – общее число участвующих в реакции химических веществ A_i ;

s – число независимых реакций;

ν_{ij} – стехиометрический коэффициент при A_i в j -й реакции (со знаком плюс для конечных и минус для исходных веществ), то изменение свободной энергии Гиббса для этой реакции можно рассчитать как

$$\Delta Z_j = \sum_{i=1}^m \nu_i \Delta Z_{A_i}, \quad (7.2)$$

где ΔZ_{A_i} – свободная энергия образования A_i химического вещества из элементов*.

Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия K_p этой реакции следующей зависимостью:

$$\ln K_{pj} = -\Delta Z_j / RT, \quad (7.3)$$

где R – газовая постоянная;

T – температура, К.

Отрицательное значение ΔZ_j при температуре T и давлении P означает, что при этих условиях данная (j -я) химическая реакция может протекать самопроизвольно. При этом, чем больше абсолютное значение отрицательной величины ΔZ_j , тем больше вероятность протекания реакции и тем больше будут равновесные концентрации ее продуктов.

В табл. 7.1 приведены данные по свободной энергии образования некоторых углеводородов при различных температурах и стандартном давлении (101325 Па). Видно, что значение ΔZ_{A_j} для всех углеводородов зависит от молекулярной структуры и существенно возрастает с ростом их молекулярной массы и повышением температуры

* В качестве примера можно привести реакцию дегидроциклизации n -гексана $C_6H_{14} = C_6H_6 + 3H_2$, для которой $\Delta Z_j = \Delta Z_{C_6H_6} + 3\Delta Z_{H_2} - \Delta Z_{C_6H_{14}}$.

(кроме ацетилена). Из этих данных следует вывод о том, что высокомолекулярные углеводороды, обладающие, по сравнению с низкомолекулярными, большим запасом энергии образования ΔZ_{Aj} , термически менее стабильны и более склонны к реакциям распада, особенно при высоких температурах термолиза.

Поскольку в реакциях крекинга из исходных высокомолекулярных углеводородов образуются низкомолекулярные, а при синтезе, наоборот, низкомолекулярные превращаются в высокомолекулярные продукты, то эти две группы реакций термолиза должны антибатно различаться не только по тепловым эффектам (эндо- и экзотермические), но и по температурной зависимости энергии Гиббса ΔZ_j .

Как следует из рис.7.1, значения ΔZ_j с ростом температуры уменьшаются для эндотермических реакций крекинга углеводородов и повышаются для экзотермических реакций синтеза (на рисунке отложены отрицательные значения ΔZ_j). Это означает, что термодинамическая вероятность протекания реакций возрастает в эндотермических реакциях крекинга с повышением температуры, а в экзотермических реакциях синтеза – наоборот, при понижении температуры. По этому признаку реакции крекинга являются термодинамически высокотемпературными, а синтеза – термодинамически низкотемпературными.

Качественно аналогичный вывод вытекает и из принципа Ле-Шателье: повышение температуры способствует протеканию эндотермических реакций слева направо, а экзотермических реакций – в обратном направлении.

Как следует из рис.7.1, в интервале температур, имеющем место в промышленных процессах нефтепереработки (300–1200°C), энергия Гиббса изменяется от температуры по линейной зависимости

$$-\Delta Z_j = a + bT. \quad (7.4)$$

Причем знак температурного коэффициента в этом уравнении зависит от энергетике реакций: для эндотермических реакций $b > 0$ и для экзотермических – наоборот, $b < 0$. Численное значение коэффициента b зависит от величины теплового эффекта: оно увеличивается симбатно с ростом теплового эффекта реакций. Так, в реак-

Таблица 7.1

Свободная энергия образования (в кДж/моль) некоторых углеводородов при разных температурах

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

циях с малым тепловым эффектом (например, изомеризации и гидрокрекинга) энергия Гиббса слабо зависит от температуры, в то время как для сильно эндо- и экзотермических реакций она изменяется от температуры значительно сильнее.

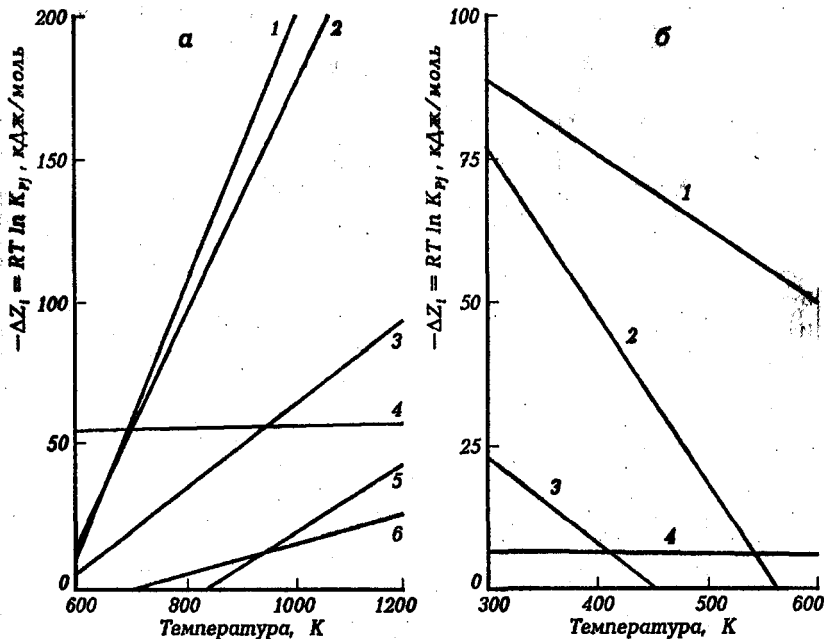


Рис. 7.1. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для эндотермических реакций деструкции углеводородов (а): 1 – дегидроциклизации н.гептана ($C_7H_{12} = C_6H_5CH_3 + 4 H_2$); 2 – дегидрирования циклогексана ($C_6H_{12} = C_6H_6 + 3 H_2$); 3 – крекинга ($n.C_{20}H_{42} = C_{10}H_{22} + C_{10}H_{20}$); 4 – гидрокрекинга ($n.C_{20}H_{42} + H_2 = 2 C_{10}H_{22}$); 5 – деалкилирования этилбензола ($C_6H_5C_2H_5 = C_6H_6 + C_2H_4$); 6 – циклизации н.гептана ($C_7H_{16} = C_6H_{11}CH_3 + H_2$) и экзотермических реакций (б): 1 – гидрирования н-бутена в бутан; 2 – полимеризации н.бутена ($3 C_4H_8 = C_{12}H_{24}$); 3 – алкилирования изобутана изобутиленом в изооктан ($2,2,4$ триметилпентан); 4 – изомеризации н.пентана в изопентан

Для реакций, идущих с изменением мольности, то есть объема системы, на состояние равновесия оказывает влияние не только температура, но и давление. Исходя из принципа Ле-Шателье следует, что повышение давления способствует реакциям синтеза, идущим с уменьшением объема. Наоборот, для реакций крекинга, идущих с увеличением объема, благоприятны низкие давления. Для реакций, протекающих без изменения объема, таких, как изомеризация или замещение, давление не оказывает влияния на их равновесие.




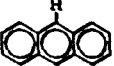

Для прогнози-
рования вероятно-
сти образования
того или иного
продукта реакций
в термодинамике
пользуются дан-
ными по энергиям
связи в химичес-
ких веществах.

Энергией свя-
зи называется ко-
личество энергии,
необходимое для
разрыва или обра-
зования опреде-
ленного типа свя-
зи между атомами
в молекулах. При
возникновении
связи происходит
переход химичес-
кой системы в бо-
лее устойчивое со-
стояние, сопро-
вождающееся вы-
делением тепла.
Следовательно,
энергия образова-
ния связи положительна. При распаде молекул тепло поглощается,
и энергия разрыва связи отрицательна.

Из сопоставительного анализа данных, приведенных в табл.7.2,
можно сформулировать некоторые качественные выводы о влиянии
структуры и массы молекул углеводородов на величину энергий раз-
рыва связей между атомами углерода, углерода с водородом и угле-
рода с серой.

1. В молекулах алканов энергия разрыва связи между крайним
атомом углерода и водородом наибольшая в метане (431 кДж/моль),

Энергии разрыва связей в некоторых углеводородах и
гетероорганических соединениях

Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
H—H	435	CH ₃ —CH ₃	360
CH ₃ —H	431	C ₂ H ₅ —CH ₃	348
C ₂ H ₅ —H	410	C ₂ H ₇ —CH ₃	339
C ₃ H ₇ —H	398	C ₄ H ₉ —CH ₃	335
C ₄ H ₉ —H	394	C ₂ H ₅ —C ₂ H ₅	335
н.С ₄ H ₉ —H	390	C ₃ H ₇ —C ₃ H ₇	318
т.С ₄ H ₉ —H	373	н.С ₃ H ₇ —н.С ₃ H ₇	320
CH ₂ =CH—H	435	C ₂ H ₅ —н.С ₂ H ₇	318
CH ₂ =CHCH ₂ —H	301	C ₄ H ₉ —C ₄ H ₉	310
ц.С ₆ H ₁₁ —H	389	т.С ₄ H ₉ —т.С ₄ H ₉	264
ц.С ₅ H ₉ —H	389	CH ₂ =CH ₂	502
C ₆ H ₅ —H	427	CH ₂ CH—CH ₃	394
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	348	CH ₂ CHCH ₂ —CH ₃	260
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ —H	394	CH ₂ C(CH ₃)—C ₂ H ₅	268
(C ₆ H ₅) ₂ CH—H	310		310
	423		293
	406		364
CH ₃ —SH	293	C ₆ H ₅ —CH ₃	381
C ₂ H ₅ CH ₂ —SH	289	C ₆ H ₅ —C ₂ H ₅	368
C ₆ H ₅ —SH	222	C ₆ H ₅ —C ₃ H ₇	360
CH ₃ —SCH ₃	301	C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃	264
C ₂ H ₅ —SC ₂ H ₅	289	C ₆ H ₅ —C ₆ H ₅	414
CH ₃ S—SCH ₃	293	C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₂ C ₆ H ₅	197
C ₂ H ₅ S—SC ₂ H ₅	293	(C ₆ H ₅) ₂ CH—CH(C ₆ H ₅) ₂	159

Сокращения: и — изо; т — третичный; ц — циклический.

и она снижается по мере увеличения числа углеродных атомов до 4 и затем становится постоянной (на уровне 394 кДж/моль).

2. В нормальных алканах энергия разрыва связи между атомами водорода и находящегося внутри цепи углерода постепенно уменьшается в направлении к середине цепи (до 360 кДж/моль). Например, в молекуле нормального октана она составляет: 394; 373; 364; 360; 360; 364; 373; 394.

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

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

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

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

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

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

9. Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем С–С-связи в комбинациях с первичным, вторичным ($C_{вт}$) и третичным ($C_{тр}$) атомами углерода. Энергия разрыва углерод-углеродной связи (D_{C-C}) уменьшается в следующей последовательности: $D_{C-C} > D_{C-C_{вт}} > D_{C-C_{тр}} > D_{C_{вт}-C_{вт}} > D_{C_{вт}-C_{тр}} > D_{C_{тр}-C_{тр}}$.

10. В алкенах углерод-углеродные двойные связи значительно прочнее (но менее чем в 2 раза), чем C–C-связи в алканах. Так, энергия разрыва C=C-связи в этилене составляет 500 кДж/моль. Однако C–C-связи, сопряженные с двойной (то есть находящиеся к ней в β-положении), значительно слабее C–C-связи в алканах.

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

12. В алкилароматических углеводородах углерод-углеродная связь, сопряженная с ароматическим кольцом (C – C_{ар}), менее прочна, чем связь C–C в алканах. Сопряжение с ароматическим кольцом снижает прочность углерод-углеродной связи приблизительно в такой же степени, как и сопряжение с двойной связью. Сопряжение с несколькими бензольными кольцами снижает прочность C–C-связи еще больше.

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

14. По прочности связь C–S в меркаптанах и связь S–S в дисульфидах сопоставима со связью C–C в алканах.

Очевидно, что при термолитическом разложении углеводородного сырья будут разрываться в первую очередь наиболее слабые связи и образовываться продукты преимущественно с меньшей свободной энергией образования. Таким образом, термодинамический анализ позволяет прогнозировать компонентный состав и подсчитать равновесные концентрации компонентов в продуктах реакций в зависимости от условий проведения термических, а также каталитических процессов. Однако компонентный состав и концентрации продуктов химических реакций в реальных промышленных процессах не всегда совпадают с результатами термодинамических расчетов.

При проектировании, математическом моделировании, оптимизации, научных исследованиях и решении проблем интенсификации химико-технологических процессов принято пользоваться *кинетическими* закономерностями химических реакций.

Не следует противопоставлять химическую кинетику и химическую термодинамику. На основе термодинамических закономерностей проектировщик, инженер или исследователь устанавливает в целом наиболее благоприятную, с точки зрения выхода целевого

продукта, область протекания химических реакций. Химическая же кинетика позволяет в термодинамически разрешенной области рассчитать концентрации (не равновесные, а кинетические) продуктов реакций, материальный баланс, геометрические размеры реакционных аппаратов и оптимизировать технологические параметры процессов.

7.2.2. Основные понятия и терминология кинетики сложных химических реакций

Химическая кинетика – наука о механизме и скоростях химических реакций.

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

Химические реакции, протекающие в промышленных химико-технологических процессах, в том числе в процессах нефтехимпереработки, весьма разнообразны. Их классифицируют по следующим признакам:

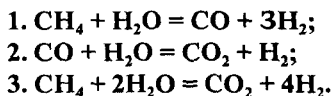
- *термодинамическим показателям* – обратимые и необратимые, эндо- и экзотермические;
- *способу активации реагирующих веществ* – термические, каталитические, фотохимические, радиационно-химические, биохимические, плазменно-химические, сонолитические (т.е. осуществляемые под воздействием ультразвука) и др.;
- *фазовому состоянию реагирующих веществ* – гомо- и гетерофазные;
- *фазовому состоянию реакционной системы* (то есть с учетом реакционной поверхности в топохимических и каталитических процессах) – гомогенные и гетерогенные;
- *тепловому режиму реактора* – изотермические и неизотермические;

- *гидродинамическому режиму реакционного аппарата* – на реакции, осуществляемые в реакторах следующих типов:
 - идеального вытеснения (проточные и проточно-импульсные);
 - идеального смешения (с псевдооживленным слоем; проточно-циркуляционные с большой кратностью циркуляции; с мешалкой или барботажным перемешиванием);
- *кинетическому признаку*:
 - простые, сложные (параллельные, последовательные, консеквативные);
 - моно-, би- или тримолекулярные;
 - реакции, осуществляемые в кинетической и диффузионной областях реагирования;
- *компонентному составу исходного сырья*:
 - реакции химических превращений **индивидуальных химических веществ**;
 - реакции химических превращений **поликомпонентных непрерывных смесей химических веществ** (например, углеводородов нефтяного сырья).

В учебной и научно-технической литературе можно встретить различное и неоднозначное определение некоторых понятий химической кинетики, таких, как сложность реакций, концентрация, степень превращения, скорость реакций и т.д.

Сложность реакций. Принято подразделять реакции на простые и сложные либо по числу элементарных стадий (актов) химического превращения, либо по числу независимых реакций. Наиболее приемлемой и строгой следует считать классификацию реакций на сложность по числу независимых реакций. Так, к *простым* следует отнести реакции с числом независимых реакций, равным единице, а к *сложным* – реакции, число независимых реакций в которых более единицы. Простые реакции, протекающие в одну стадию, можно рассматривать как элементарные реакции. При такой классификации реакцию, например, дегидрирования циклогексана с образованием бензола можно считать простой, но не элементарной.

Для процесса получения водорода паровой конверсией метана можно написать следующие три реакции:



Однако третья реакция является комбинацией первой и второй. Следовательно, для кинетического описания (моделирования) этой сложной реакции достаточны любые две независимые реакции из трех*.

Концентрация и степень превращения. Пользуются различной мерой концентрации веществ: мольно-объемной, массово-объемной, мольной, массовой и объемной долями. Для сложных газофазных реакций, протекающих с изменением объема, наиболее удобной мерой концентрации является мольная доля и парциальное давление. Мольная доля вещества A_i (C_i) есть отношение числа молей A_i -го вещества (n_i) к общему числу молей реакционной системы ($\sum_{i=1}^m n_i$):

$$C_i = n_i / \sum_{i=1}^m n_i.$$

В случае идеальных газовых смесей реагирующих веществ величина мольной и объемной долей совпадает.

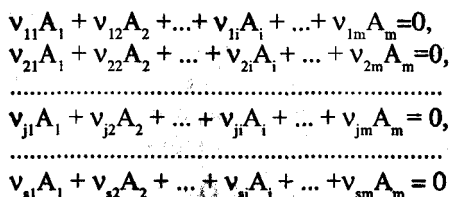
Парциальное давление A_i -го вещества (p_i) связано с мольной долей и давлением системы (Π) следующим образом:

$$p_i = \Pi C_i.$$

Если химическая реакция протекает при атмосферном давлении, то величина мольной доли и парциального давления совпадает.

Понятие степени превращения в химической кинетике применяется для оценки полноты протекания реакции. Встречаются термины: полнота протекания реакции, степень расходования или образования веществ, глубина конверсии сырья, глубина процесса и т.д.

* В целом сложную реакцию можно представить как совокупность простых реакций в виде



Применительно к сложным реакциям следует различать понятия степени превращения вещества A_i в суммарной сложной реакции (x_i) и степени превращения отдельных простых реакций (x_j).

x_i и x_j будут связаны соотношением*

$$x_i = \sum_{j=1}^m v_{ij} x_j.$$

В процессах нефтепереработки в химических превращениях нефтяного сырья участвует исключительно большое число углеводородов, которые к тому же не всегда могут быть идентифицированы. Разумеется, для таковых процессов составить уравнения химических реакций и определить кинетические их параметры по всем «индивидуальным» простым реакциям практически невозможно.

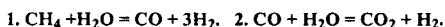
Наиболее естественным в кинетических исследованиях процессов нефтепереработки является использование так называемых технологических или химических группировок как по исходному сырью, так и по конечным продуктам. Наиболее часто используемый в этих целях прием – это считать за индивидуальное реагирующее вещество отдельные нефтяные фракции, например, бензин, газ, кокс и т.д., или отдельные химические компоненты, например, парафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды бензинов и продуктов каталитического риформинга. Так, в процессах термолитической переработки тяжелых нефтяных остатков в качестве индивидуальных веществ сырья и продуктов часто принимают масла, смолы, асфальтены, карбены и карбоиды.

К недостаткам такого метода следует отнести то, что обычно за непревращенное сырье принимают фракцию продукта реакции, идентичную исходному сырью по температурным пределам выкипания, что не совсем полностью соответствует действительности.

Взаимосвязь между концентрацией и степенью превращения выражается следующей формулой:

$$C_i = (C_i^0 + \sum_{j=1}^s v_{ij} x_j) / (1 + \sum_{j=1}^s \beta_j x_j),$$

*В качестве примера рассмотрим реакцию паровой конверсии метана.



Обозначив степени превращения реакций 1 и 2 через x_1 и x_2 , получим

$$x_{\text{CH}_4} = x_1; \quad x_{\text{H}_2\text{O}(1)} = x_1; \quad x_{\text{H}_2\text{O}(2)} = x_2; \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = (x_1 + x_2).$$

где C_j^0 – концентрация A_j -го вещества в исходной смеси; $\beta_j = \sum_{j=1}^s \nu_{ij}$ – коэффициент, характеризующий изменение объема (мольности) системы*.

Скорость реакции – важнейшее понятие химической кинетики. Под скоростью реакции подразумевают скорость реагирования (расходования или образования A_j -го вещества в j -й простой и сложной реакции (W_j и W_i)).

Количественно скорость реагирования A_j -го вещества в сложной гомогенной (гетерогенной) реакции выражается как количество вещества A_j , расходуемого или образующегося в результате химических взаимодействий в единицу времени на единице объема реактора (объема или поверхности катализатора или твердого вещества).

Применительно к сложным химическим реакциям, осуществляемым в проточных реакторах идеального вытеснения (т.е. интегрального типа), справедливо следующее уравнение скорости реакции:

$$W_i = dx_i/d\tau,$$

где $\tau = V/N$ – фиктивное время контакта, с;

V – объем реактора (катализатора), m^3 ;

N – объемная скорость подачи исходной реагирующей смеси в реактор, m^3/c или моль/с.

При $\beta_j = 0$, то есть для реакций, протекающих без изменения объема системы (например, жидкофазных): $W_i = dC_i/d\tau$ со знаком минус или плюс соответственно для исходных веществ или продуктов реакции.

Если реакция проводится в реакторе дифференциального типа (проточно-циркуляционном или в аппарате с псевдоожиженным слоем), то ее скорость определяется как

$$W_i = x_i/\tau.$$

*Применительно к вышеприведенной сложной реакции паровой конверсии метана будем иметь:

$$\beta_1 = 2; \quad \beta_2 = 0;$$

$$C_{H_2O} = (C_{H_2O}^0 - x_1 - x_2) / (1 + 2x_1);$$

$$C_{CO} = (C_{CO}^0 + x_1 - x_2) / (1 + 2x_1);$$

$$C_{CH_4} = (C_{CH_4}^0 - x_1) / (1 + 2x_1);$$

$$C_{H_2} = (C_{H_2}^0 + 3x_1 + x_2) / (1 + 2x_1);$$

$$C_{CO_2} = (C_{CO_2}^0 + x_2) / (1 + 2x_1).$$

Если входящую в уравнение скорости переменную t рассматривать как продолжительность реагирования, то оно становится применимым для описания кинетических закономерностей реакций, осуществляемых в статических условиях или периодических реакторах.

Кинетическое уравнение связывает скорость реакции с параметрами, от которых она зависит. Наиболее важными из этих параметров являются концентрация, температура, давление и, в случае каталитических реакций, – активность катализатора:

$$W_i = f(C, T, P).$$

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

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

Зависимость скорости элементарной реакции от концентрации реагирующих веществ выражает, как известно, закон действующих масс (Гульдберг и Вааге). В соответствии с этим законом, скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам:

$$W_{ij} = k_i C_1^{v_1} C_2^{v_2} \dots = k_i \prod_{j=1}^l C_j^{v_j}$$

где k_i – константа скорости i -ной реакции;

l – число исходных реагирующих веществ.

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

В большинстве случаев даже у сравнительно простых реакций показатели степеней в кинетических уравнениях не совпадают со значениями стехиометрических коэффициентов. Это обуславливается тем, что простая реакция является совокупностью элементарных стадий (актов), и стехиометрическое уравнение этой реакции составлено без учета истинного механизма ее протекания. В таких

случаях экспериментально определяют численное значение показателя степени – так называемого порядка реакции – по каждому реагирующему веществу. Помимо частного порядка в практике нередко оперируют понятием суммарного порядка реакции, определяемого часто как сумма частных порядков. Таким образом, порядок реакции является чисто эмпирической (экспериментальной) величиной в уравнении, связывающем скорость неэлементарной реакции и концентрацию веществ.

Число молекул, одновременно вступающих в реакцию, называется молекулярностью реакции. Если стехиометрическое уравнение правильно отражает истинный механизм реакции, то порядок и молекулярность совпадают. В таких случаях реакция первого порядка является мономолекулярной, а второго порядка – бимолекулярной и т.д.

Зависимость константы скорости реакции k_i от температуры принято выражать в виде уравнения Аррениуса:

$$k_i = k_i^0 e^{-E/RT},$$

где k_i^0 – предэкспоненциальный множитель (предэкспонент) Аррениуса;

T – абсолютная температура, К;

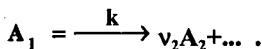
R – универсальная газовая постоянная, кал(Дж)/моль К;

E – энергия активации, кал (Дж)/моль, которую можно определить как минимальное количество энергии взаимодействующих молекул, необходимое для образования продукта реакций.

Формальная кинетика описывает химический процесс без глубокого изучения механизма реакций. Она базируется на формальном применении закона действующих масс для описания скорости не только элементарных, но и для простых и сложных реакций. Тем не менее формальные кинетические уравнения, благодаря простоте, находят широкое применение в инженерных расчетах и кинетических исследованиях.

Формальное кинетическое уравнение включает в левой части выражение скорости реакции в дифференциальном или алгебраическом виде в зависимости от типа реактора, а в правой части – функцию зависимости скорости реакции от концентрации реагентов. Кинетические закономерности сложных реакций описываются, как правило, системой из S дифференциальных или алгебраических уравнений для каждой из S независимых реакций.

В качестве примера рассмотрим мономолекулярную необратимую реакцию первого порядка



Пусть реакция протекает в реакторе интегрального типа

$$dx/d\tau = kC_1 = k(C_1^0 - x) / (1 + \beta x).$$

Решением этого дифференциального уравнения является

$$k\tau = (1 + \beta C_1^0) \ln(C_1^0 / (C_1^0 - x)) - \beta x. \quad (7.5)$$

Аналогичное этому уравнение для описания кинетики первичных реакций термического крекинга нефтяного сырья были предложены Г.М.Панченковым, А.И.Динцессом и А.В.Фростом, А.Д.Степуховичем, Р.З.Магарилом и др. Константы скорости крекинга для некоторых нефтяных фракций, вычисленные по уравнению мономолекулярной реакции, приведены в работах М.Д.Тиличиева, С.Н.Обрядчикова, В.Л.Нельсона и др.

При $\beta = 0$ уравнение (7.5) принимает вид

$$k\tau = \ln(C_1^0 / (C_1^0 - x)) = \ln C_1^0 / C_1,$$

откуда

$$C_1 = C_1^0 e^{-k\tau}.$$

Формальное кинетическое уравнение для этой же реакции, но протекающей в реакторе дифференциального типа,

$$x/\tau = k(C_1^0 - x)/(1 + \beta x), \text{ откуда } k\tau = (1 + \beta x)x/(C_1^0 - x).$$

$$\text{При } \beta = 0 \quad k\tau = x/(C_1^0 - x) = (C_1^0 - C_1)/C_1 = 1/C_1 - 1.$$

В табл.7.3 приведены кинетические и графические зависимости концентраций C_1 от времени для некоторых необратимых простых и сложных реакций, осуществляемых в реакторах интегрального типа при допущении $\beta = 0$.

7.2.3. Основные положения механизма термических реакций нефтяного сырья

На основании многочисленных исследований, проведенных в нашей стране и за рубежом почти за столетний период, в настоящее время общепризнано, что:

Кинетические уравнения некоторых необратимых реакций, проводимых в реакторах интегрального типа (при $\beta=0$)

Стехиометрическое уравнение	Кинетическое уравнение	График зависимости С от τ
1. Мономолекулярная реакция 1-го порядка $A_1 \xrightarrow{k} \nu_1 A_1 + \dots$	$C_1 = C_1^0 e^{-k\tau}$	
2. Реакция 2-го порядка $2 A_1 \xrightarrow{k} \nu_1 A_1 + \dots$	$k\tau = 1/C_1 - 1$	
3. Параллельная реакция $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$ $A_1 \xrightarrow{k_2} A_3$	$C_1 = C_1^0 e^{-(k_1+k_2)\tau}$ $C_2 = C_1^0 k_1 / (k_1+k_2) [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}]$ $C_3 = C_1^0 k_2 / (k_1+k_2) [1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}]$	
4. Последовательная реакция $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$	$C_1 = C_1^0 e^{-k_1\tau}$ при $C_2^0 = 0$ и $C_3^0 = 0$ $C_2 = k_1 / (k_2 - k_1) (e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau})$ $C_3 = 1 - (k_2 e^{-k_1\tau} + k_1 e^{-k_2\tau}) / (k_2 - k_1)$ $\tau_{\text{max}} = (\ln k_1 - \ln k_2) / (k_1 - k_2)$ $C_{2,\text{max}} = (k_2/k_1) k_1 / (k_1 - k_2)$	

– в основе процессов термоллиза нефтяного сырья лежат реакции крекинга (распада) и поликонденсации (синтеза), протекающие через ряд промежуточных стадий по радикально-цепному механизму;

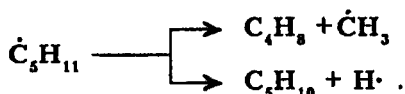
– в реакциях крекинга ведущими являются короткоживущие радикалы алкильного типа, а поликонденсации – долгоживущие бензильные или фенильные радикалы.

Свойства и реакции радикалов. Радикалы, имеющие неспаренные (свободные) электроны, образуются при гомолитическом распаде углеводородов преимущественно путем разрыва менее прочной С–С-связи: $C_2H_6 \rightarrow 2 \dot{C}H_3$, а также С–Н-связи: $C_2H_6 \rightarrow H\cdot + \dot{C}H_2$.

Гомолитический распад молекул энергетически значительно выгоднее, чем гетеролитический с образованием заряженных ионов.

Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают исключительно высокой реакционной способностью и мгновенно вступают в различные реакции.

Радикалы высокой молекулярной массы термически малостабильны и распадаются с образованием низкомолекулярного более устойчивого радикала, в том числе водородного:



При термоллизе протекают следующие типы реакций радикалов.

1. Мономолекулярные реакции распада могут быть двух типов с образованием: 1) монорадикала и молекулы с двойной связью или 2) бирадикала:



Из двух типов реакций энергетически более выгоден распад 1 типа. Бирадикалы при дальнейшем распаде образуют только молекулы с двойной связью и далее не участвуют в цепных реакциях термоллиза.

Распад радикалов с образованием водородного радикала энергетически менее выгоден, чем образование алкильного радикала.

Если распад радикала возможен по двум путям с образованием в обоих случаях олефина и алкильного радикала, то энергетически более выгоден распад с образованием большего радикала. С перемещением свободной валентности ближе к центру радикала возрастает энергия, необходимая для его распада.

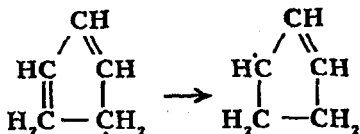
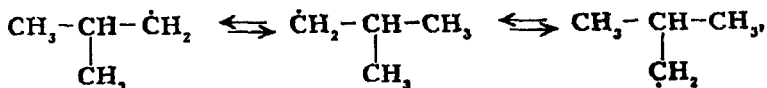
Наиболее вероятные направления радикалов те, которые требуют наименьшей энергии активации. Легче всего происходит распад C—C—связи в β-положении к углероду, имеющему неспаренный электрон.

При распаде алкильных радикалов энергетически значительно выгоднее образование алкадиенов и водородного радикала $CH_2=CH\dot{C}H_2 \rightarrow CH_2=C=CH_2 + H \cdot$, чем образование бирадикала $CH_2=CH-\dot{C}H_2 \rightarrow \cdot CH_2 + CH_2=\dot{C}H$.

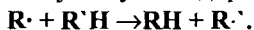
Распад нафтенного радикала с наибольшей скоростью проходит с раскрытием кольца, а не с отрывом водорода с кольца.

Бензильные радикалы малоактивны в реакциях распада, они склонны главным образом к реакциям рекомбинации и поликонденсации.

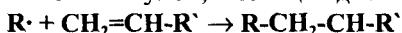
2. Реакции изомеризации. В процессах термоллиза углеводородов могут происходить, кроме распада, и реакции структурной и скелетной изомеризации радикалов:



3. Реакции замещения представляют собой по существу обмен атомом водорода между радикалом ($\text{H}\cdot$, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5$) (присоединяет) и молекулой углеводорода (отдает):



4. Реакции присоединения имеют место при взаимодействии радикала с молекулой, имеющей двойную (то есть π) связь:



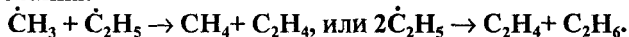
(например, $\dot{\text{C}}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \dot{\text{C}}_4\text{H}_9$).

5. Реакция рекомбинации обратна реакции мономолекулярного распада молекулы на радикалы:



(например, $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$).

6. Реакция диспропорционирования радикалов является обратной (обратимой) по отношению к реакции бимолекулярного их образования:



Цепные реакции. Первичной реакцией термоллиза нефтяного сырья является образование первичного радикала в результате мономолекулярного распада или бимолекулярного взаимодействия молекул углеводородов.

Концентрация радикалов в реакционной системе обычно невелика, и вероятность их столкновения между собой ничтожно мала. При термоллизе более значительно преобладают взаимодействия между радикалом и молекулами исходного сырья. Поскольку радикал имеет свободный неспаренный электрон, то его реак-

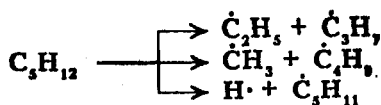
ция с молекулами, все электроны которых спарены, должна в силу принципа неуничтожимости свободной валентности привести к образованию нового вторичного радикала. Если последний не является малоактивным, то он, в свою очередь, вступит в реакцию с новой молекулой сырья и т.д. Так как число радикалов, могущих образоваться при термоллизе, велико, на некоторой стадии образуется радикал, принимавший участие в одной из предыдущих стадий, и возникает регулярное чередование двух или более последовательно параллельных элементарных реакций с образованием конечных продуктов. Этот процесс продолжится до тех пор, пока радикал не «погибнет» в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования. Реакции такого типа называются цепными.

Первичная элементарная реакция с образованием первичного радикала из молекул сырья называется реакцией иницирования цепи. Реакции превращения одних радикалов в другие, при которых расходуется сырье, называются реакциями продолжения цепи. Реакции, при которых радикалы гибнут, превращаясь в стабильные молекулы в результате рекомбинации, диспропорционирования или образования малоактивного радикала, называются реакциями обрыва цепи. Обрыв цепи может произойти также при добавлении или присутствии в сырье веществ – ингибиторов, которые приводят к замене активных радикалов на малоактивные, не способные к продолжению цепи.

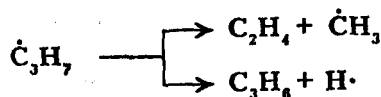
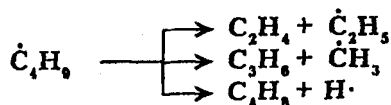
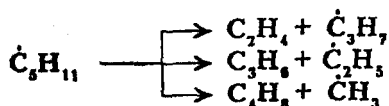
Совокупность элементарных реакций продолжения цепи, повторение которых дает цепной процесс, называют звеном цепи. В результате реакций обрыва цепи на каждый радикал, инициирующий цепной процесс, приходится некоторое конечное число звеньев, называемое длиной цепи.

Рассмотрим в качестве иллюстрации термический распад нормального пентана.

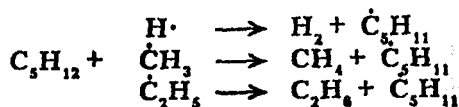
Иницирование цепи:



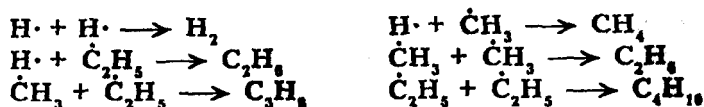
Распад высокомолекулярных алкильных радикалов:



Продолжение цепи:

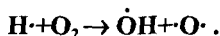


Обрыв цепи:



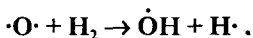
Кроме невыраженных явно выше реакций, в процессе термолитыза пентана протекают также реакции изомеризации, циклизации и далее поликонденсации с образованием высокомолекулярных ароматизированных продуктов.

Разветвленные цепные реакции – разновидность цепных реакций, в которых превращение активных промежуточных продуктов приводит к увеличению числа свободных радикалов. Например, одной из элементарных стадий окисления водорода является реакция



В этой реакции вместо одной свободной валентности у атома водорода образуются три новые свободные валентности – одна у гидроксила и две (то есть бирадикал) у атома кислорода. Последующая

реакция бирадикала кислорода с молекулой водорода приводит к образованию двух новых свободных монорадикалов:



Таким образом, одна цепь как бы разветвляется на три, откуда и происходит термин «разветвление». Примером такого механизма разветвления цепей являются, кроме горения водорода, реакции с участием перекисей углеводородов, например, детонационное горение автобензинов.

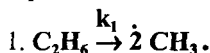
7.2.4. Неформальная кинетика цепных реакций термолиза (пиролиза) этана

Существующие в настоящее время методы составления кинетических зависимостей (моделей) химических процессов можно подразделить на 2 группы: методы, лишённые теоретического обоснования и показывающие лишь, чему количественно равна скорость реакции при тех или иных условиях (эмпирическая или формальная зависимость), и методы, базирующиеся на теоретическом и экспериментальном обосновании механизма протекания реакций (неформальные детерминированные кинетические зависимости). Очевидно, более целесообразны детерминированные методы. Однако они требуют установления действительного механизма протекания реакций. В настоящее время более или менее однозначно установлен механизм лишь для немногих преимущественно простых химических реакций. В большинстве случаев известны лишь общие закономерности по химизму и механизму реакций, как, например, в процессах термолиза или катализа нефтяного сырья. Для таких процессов можно составить детерминированные кинетические уравнения, включающие сотни и более дифференциальных или алгебраических уравнений. Однако их решение даже с применением ЭВМ представляется чрезмерно сложной и практически неразрешимой задачей.

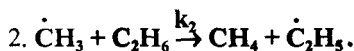
В ряде случаев в кинетических исследованиях вынужденно пользуются полудетерминированными методами, когда из общих закономерностей механизма устанавливаются наиболее значимые или лимитирующие в данных условиях стадии суммарного процесса химических превращений.

Рассмотрим неформальную кинетику радикально-цепных реакций термоллиза нефтяного сырья на примере этана (предложенную Р.З.Магарилом). При пиролизе этана протекают следующие элементарные реакции:

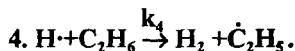
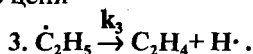
Инициирование цепи



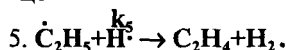
Передача цепи



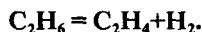
Звено цепи



Обрыв цепи



Чередование элементарных реакций (3) и (4) дает реакцию распада этана по стехиометрическому уравнению



В продуктах пиролиза будет присутствовать и метан, образующийся по реакции (2). Для простоты в предложенном механизме пиролиза этана не учтено образование ацетилена и более высокомолекулярных газообразных и жидких ароматизированных продуктов. Для облегчения решения системы кинетических уравнений примем допущение, что $\beta_1=0$.

Для этана и каждого из трех радикалов можно записать следующую систему уравнений скорости:

$$W_{CH_4} = k_1 C_{C_2H_6} + k_2 C_{C_2H_6} C_{\dot{C}H_3} + k_4 C_{C_2H_6} C_{H\cdot}, \quad (7.6)$$

$$W_{\dot{C}H_3} = 2k_1 C_{C_2H_6} - k_2 C_{C_2H_6} C_{\dot{C}H_3}, \quad (7.7)$$

$$W_{\dot{C}_2H_5} = k_2 C_{C_2H_6} C_{\dot{C}H_3} - k_3 C_{\dot{C}_2H_5} + k_4 C_{C_2H_6} C_{H\cdot} - k_5 C_{H\cdot} C_{\dot{C}_2H_5}, \quad (7.8)$$

$$W_{H\cdot} = k_3 C_{\dot{C}_2H_5} - k_4 C_{C_2H_6} C_{H\cdot} - k_5 C_{H\cdot} C_{\dot{C}_2H_5}. \quad (7.9)$$

При установившемся стационарном режиме скорости образования и расходования промежуточных веществ – радикалов будут равны нулю, то есть $W_{\dot{C}H_3} = 0$, $W_{\dot{C}_2H_5} = 0$ и $W_{C_H} = 0$.

Тогда

$$2k_1 C_{C_2H_6} = k_2 C_{C_2H_6} C_{C_{H_3}} \quad (7.10)$$

$$k_2 C_{C_2H_6} C_{\dot{C}H_3} + k_4 C_{C_2H_6} C_{C_H} = k_3 C_{\dot{C}_2H_5} + k_5 C_{C_H} C_{\dot{C}_2H_5} \quad (7.11)$$

$$k_3 C_{\dot{C}_2H_5} = k_4 C_{C_2H_6} C_{C_H} + k_5 C_{C_H} C_{\dot{C}_2H_5} \quad (7.12)$$

Суммируя (7.10), (7.11) и (7.12), получим

$$k_1 C_{C_2H_6} = k_5 C_{C_H} C_{\dot{C}_2H_5} \quad (7.13)$$

Из уравнения (7.13) следует, что скорость реакций инициирования цепей принудительно равна скорости реакций (реакции) их обрыва.

В уравнении (7.12) членом $k_5 C_{C_H} C_{\dot{C}_2H_5}$ как произведением двух малых концентраций радикалов можно пренебречь по сравнению с $k_4 C_{C_2H_6} C_{C_H}$:

$$k_3 C_{\dot{C}_2H_5} = k_4 C_{C_2H_6} C_{C_H} \quad (7.14)$$

Из (7.13) и (7.10) следует, что $k_1 C_{C_2H_6}$ и $k_2 C_{C_2H_6} C_{C_{H_3}}$ являются малыми величинами порядка $k_5 C_{C_H} C_{\dot{C}_2H_5}$ и ими в уравнении (7.6) также можно пренебречь.

Тогда уравнение расходования этана примет более простой вид

$$W_{C_2H_6} = k_4 C_{C_2H_6} C_{C_H} \quad (7.15)$$

Решая совместно уравнения (7.13) и (7.14) относительно C_{C_H} , получим

$$C_{C_H} = \left(\frac{k_1 k_3}{k_4 k_5} \right)^{1/2} \quad (7.16)$$

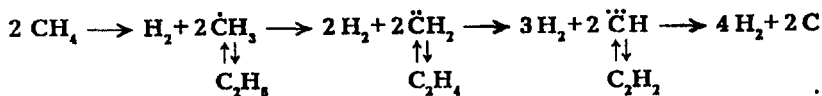
Подставляя (7.16) в (7.15), получим

$$W_{C_2H_6} = K^k C_{C_2H_6} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_4 k_5} \right)^{1/2} C_{C_2H_6} \quad (7.17)$$

Таким образом, находим, что цепной процесс распада этана описывается кинетическим уравнением первого порядка. Оно отличается от уравнения формальной кинетики для мономолекулярной необратимой реакции тем, что кажущаяся константа скорости (K^k) пиролиза этана является функцией констант отдельных элементарных реакций этого процесса.

7.2.5. Химизм газофазного термоллиза нефтяного сырья

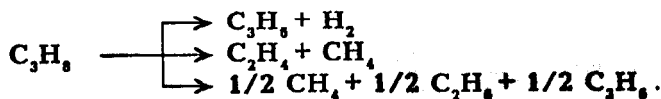
Термолиз алканов приводит преимущественно к образованию более термостойких низкомолекулярных алкенов и алканов. Из алканов наибольшей термостабильностью обладает метан. Его термическая деструкция термодинамически возможна при температуре выше 560°C . С заметной скоростью распад метана протекает при температуре выше 1000°C . Высокая термостабильность метана объясняется тем, что в его молекуле отсутствуют связи C–C, энергия разрыва которых меньше, чем для связей C–H. При высокотемпературном пиролизе метана, кроме водорода (и пироуглерода), образуются этилен, этан, ацетилен и арены. Синтез этих продуктов можно выразить следующей схемой:



Ароматические углеводороды образуются в результате вторичных реакций синтеза из ацетилена и этилена.

Этан менее устойчив, чем метан: его деструкция начинается при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$. При пиролизе этана образуются, как показано в § 7.3.4, преимущественно этилен и водород, а также метан и жидкие продукты, богатые аренами и алкенами.

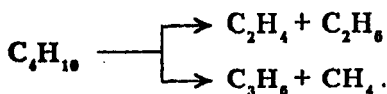
Пропан и бутан термически менее устойчивы, чем этан. Пропан начинает разлагаться при 460°C , а *n*-бутан и изобутан – около 435°C . Основные направления пиролиза пропана:



Все другие продукты пиролиза пропана (бутадиен, ацетилен, ароматика и др.) являются, несомненно, продуктами вторичного происхождения.

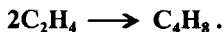
Начиная с бутана, при термоллизе алканов преобладающим становится распад по связи С–С. Относительная скорость их термоллиза возрастает с увеличением молекулярной массы, что обуславливается уменьшением энергии разрыва С–С-связей по мере приближения к середине цепи и увеличения степени разветвленности молекул.

В процессе пиролиза *n*-бутана преобладают следующие 2 реакции его распада:



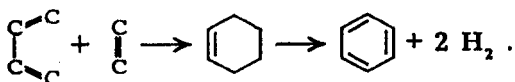
Характерно, что чем выше температура пиролиза бутана, тем больше отодвигается место его распада по С–С-связи к краю молекулы. На это указывает непрерывное возрастание содержания метана в газообразных продуктах реакции вплоть до 900°C. Аналогичные реакции распада характерны для термоллиза более высокомолекулярных алканов. Для них при умеренных температурах (400 – 500 °C) наблюдается симметричный разрыв молекулы с образованием олефина и парафина приблизительно одинаковой молекулярной массы. При более высоких температурах в продуктах их термоллиза обнаруживаются низшие алканы и высокомолекулярные алкены и арены, вероятно, как результат вторичных реакций.

Алкены характеризуются ввиду наличия двойной связи высокой реакционной способностью в реакциях присоединения, но повышенной, по сравнению с алканами, термостойкостью в отношении реакций распада. Этилен из алкенов наиболее устойчивый. Он всегда содержится в продуктах термоллиза нефтяного сырья как первичный и вторичный продукт их превращений. По термической стабильности он занимает промежуточное положение между метаном и этаном. Термический распад этилена заметно начинается при температуре 660 °C. При 400 – 600°C в основном протекает его полимеризация:

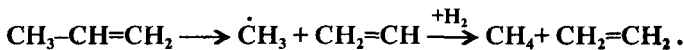


В тех же условиях в продуктах пиролиза этилена содержатся высокомолекулярные олефины – продукт сополимеризации бутиленов с этиленом. При температурах 600 °С и выше в продуктах термоллиза этилена появляются бутадиен и водород в результате дегидрирования бутена-1.

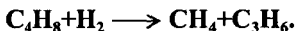
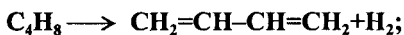
Оптимальная температура образования диенов при пиролизе этилена – 750 °С. При температурах выше 900°С бутадиен в продуктах пиролиза исчезает, вероятно, превращаясь по диеновому синтезу в арены:



Пропилен по термической стабильности уступает этилену и при термоллизе образует метан и этилен:



Термоллиз бутиленов приводит к образованию метана, пропилена и бутадиена по реакциям:

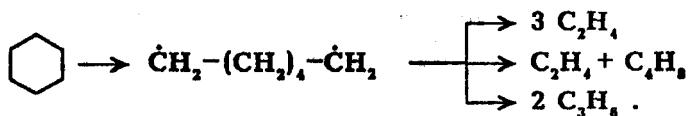


При этом одновременно начинается интенсивное образование ароматизированных жидких продуктов.

В процессе термоллиза высших алкенов при умеренных температурах основной реакцией является полимеризация. При повышении температуры развивается реакция распада по С–С-связи (то есть обратная реакции полимеризации). С малой скоростью происходит также изомеризация алкенов с образованием более стабильных симметричных олефинов.

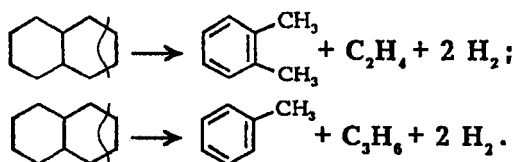
С увеличением молекулярной массы алкенов возрастает тенденция к разрыву С–С-связи. Для высокомолекулярных алкенов наличие двойной связи практически не влияет на термостойкость алкенов, и по устойчивости они становятся близкими алканам с тем же углеродным атомом.

Нафтенy при термоллизе более стабильны, чем соответствующие алканы. Наиболее устойчивыми среди нафтенов являются циклопентан и циклогексан. Реакции термоллиза незамещенных циклоалканов протекают по нецепному механизму посредством разрыва одной из С–С-связей и образования бирадикала, который далее распадается на стабильные молекулы:



Дегидрирование незамещенных цикланов по цепному механизму не происходит, так как по сравнению с ним распад с образованием бирадикала протекает со значительно большей (на несколько порядков) скоростью. Алкилнафтены при термоллизе ведут себя, как алканы: преимущественно распадаются боковые цепи по радикально-цепному механизму.

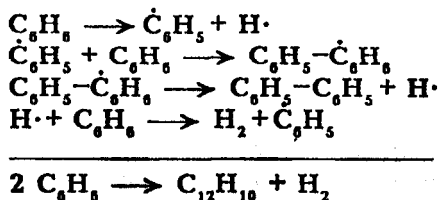
Бициклические нафтены при 600 °С и выше подвергаются дециклизации, деалкилированию и дегидрированию:



Термолиз ароматических углеводородов. Термостойкость аренов зависит от наличия алкильных цепей в их молекуле. Арены, имеющие С-С-связь, сопряженную с кольцом, распадаются легче алканов преимущественно по β-правилу. Основным направлением их превращения является крекинг алкильных цепей и деалкилирование по радикально-цепному механизму с участием алкильных радикалов.

Незамещенные (голаядерные) и метилзамещенные арены значительно более термоустойчивы, чем алканы. При термоллизе они преимущественно подвергаются дегидроконденсации.

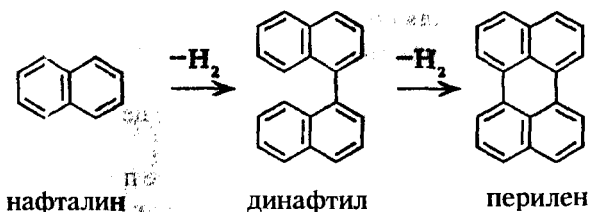
Бензол конденсируется по цепному механизму по следующей схеме:



Аналогично происходит дегидроконденсация нафталина:



В результате конденсации бензола и нафталина образуются дифенил, динафтил, а также более высококонденсированные арены:



Ароматические углеводороды накапливаются в жидких продуктах термолита тем в больших количествах, чем выше температура процесса. При пиролизе они являются главной составной частью так называемой смолы пиролиза.

Термолит смеси углеводородов. Цепные реакции, протекающие при термолите углеводородов всегда взаимозаменяемы. Иницирование в радикально-цепных процессах термолита является самой энергоемкой и, следовательно, лимитирующей стадией. Дальнейшие превращения радикалов происходят значительно меньшими энергиями активации. Термолит смеси углеводородов, по сравнению с индивидуальными углеводородами, во многих случаях протекает с большей скоростью вследствие увеличения скорости иницирования активными радикалами, которые не всегда могут образоваться при распаде отдельных классов углеводородов. Отдельные углеводороды, например нафтены, распадающиеся в чистом виде по нецепному пути из-за малой скорости иницирования, в смесях могут превращаться по цепному механизму. В качестве инициаторов цепных реакций могут участвовать и отдельные продукты, образующиеся при термолите углеводородных смесей.

Основные выводы по химизму газофазного термолита различных классов углеводородов сводятся к следующему.

1. Алканы подвергаются реакциям распада на предельные и непредельные углеводороды. Молекулярная масса полученных углеводородов постоянно снижается за счет последовательного крекинга.

2. Алкены полимеризуются и вступают в реакцию **деструктивной** полимеризации. В меньшей степени выражена **реакция деполимеризации**. Возможна также реакция циклизации.

3. Цикланы и арены претерпевают реакции **деалкилирования** алкильных цепей, образуя алканы, алкены и цикланы с короткой боковой цепью. Шестичленные цикланы дегидрируются в арены, а последние подвергаются поликонденсации, образуя высокомолекулярные жидкие продукты.

Из вышеизложенного следует, что при термоллизе нефтяного сырья протекает множество консекутивных реакций и получаются продукты чрезвычайно сложного состава. Исследовать ход превращений и конечную судьбу каждого компонента смеси не представляется возможным. Несмотря на это, зная средний состав сырья, можно приблизительно прогнозировать групповой (не индивидуальный) состав конечных продуктов термоллиза.

7.2.6. Краткая характеристика сырья термодеструктивных процессов

В качестве сырья термодеструктивных процессов нефтепереработки, кроме пиролиза, используются остатки прямой перегонки (мазуты, полугудроны, гудроны), термического крекинга, пиролиза (смолы), деасфальтизации (деасфальтизат или асфальтит) и высококипящие ароматизированные концентраты и газойли, получаемые на основе дистиллятных продуктов (экстракты масляного производства, тяжелые газойли каталитического крекинга, коксования, дистиллятные крекинг-остатки и др.). В процессах пиролиза наилучшим видом сырья являются парафиновые углеводороды, дающие максимальный выход олефинов: газообразные (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (низкооктановые бензины и керосино-газойлевые фракции). Тяжелые нефтяные остатки (ТНО) представляют собой исключительно сложную многокомпонентную и полидисперсную по молекулярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и металлы, такие, как ванадий, никель, железо, молибден и др. Основными компонентами первичных (нативных) ТНО являются масла, смолы (мальтены) и асфальтены. Во вторичных ТНО, подвергнутых термодеструктивному воздействию, могут присутствовать, кроме перечисленных компонентов, карбены и карбоиды.

Качество ТНО как сырья термодеструктивных (а также каталитических) процессов, кроме группового их состава, определяется в значительной степени и содержанием в них гетеросоединений. Как правило, с утяжелением нативных ТНО практически все основные гетероатомные элементы концентрируются в высокомолекулярной их части. Содержание гетеросоединений в ТНО колеблется в широких пределах в зависимости от качества исходной нефти, глубины отбора и технологии получения остатков.

Основными типами сернистых соединений в ТНО являются высокомолекулярные сульфиды с углеводородной частью парафинового, нафтенового, ароматического и смешанного строения, а также гомологи тиофанов и тиофенов. Молекулярная масса сернистых соединений составляет 250 – 10000. Основная часть сернистых соединений в ТНО связана с ароматическими и смолисто-асфальтеновыми структурами, в состав которых могут входить и другие гетероатомы. Проявляется следующая закономерность в распределении гетеросоединений: в нативных ТНО с высоким содержанием смол и асфальтенов (то есть с высокой коксумостью) содержится больше сернистых, азотистых, кислородных и металлоорганических (преимущественно ванадия и никеля) соединений.

Содержание азота в ТНО составляет 0,2 – 0,6 % масс. Установлено, что азотсодержащие соединения в ТНО относятся преимущественно к структурам с третичным атомом азота. Среди них преобладают алкил- и циклоалкилпроизводные пиридинов, хинолинов, акридинов и нейтральные соединения типа пиррола, индола и карбазола. В остатках высокосернистых нефтей распределение основных азотистых соединений примерно следующее (в % от общего их содержания):

Хинолины и их нафтеновые гомологи	50–70
Бензхинолины и их нафтеновые гомологи	25–40
Бензтиозолы и их нафтеновые гомологи	7–15

Кислородные соединения в ТНО входят в основном в состав смол и асфальтенов.

Основная часть металлоорганических соединений концентрируется также в смолисто-асфальтеновых компонентах ТНО. В масляной части ванадий практически полностью отсутствует, а часть ни-

Характеристика остатков некоторых нефтей России

Показатель	Мазуты (> 350°C)			Гудроны (> 500 °C)			ТКГ	ЭМФ-4
	1	2	3	1	2	3	4	4
Плотность, г/см ³	932	985	965	993	1050	1014	941	968
Коксуемость, % масс.	6,04	12,8	9,9	13	26,05	18,52	2,3	1
Содержание, % масс.								
углерода	85,08	84,04	85,38	85,7	84	85,66	-	-
водорода	11,44	11,15	11,53	10,86	10,38	10,8	-	-
серы	2,05	4,11	3,12	2,86	4,35	2,98	1,48	3,08
азота	0,25	0,41	0,36	0,4	0,63	0,44	-	-
Содержание металлов, мг/г								
ванадия	56	210	120	140	485	260	-	-
никеля	22	90	42	55	230	74	-	-
Групповой химический состав, % масс.								
Масла, в т.ч.	85,1	74	74,6	70,4	48,4	59	93,7	95,2
парафино-нафтенные	33	-	-	16,3	-	-	-	-
легкие ароматические	18,4	-	-	15,9	-	-	} 57,2	} 74,6
средние ароматические	9,3	-	-	7,6	-	-		
тяжелые ароматические	26,1	-	-	30,6	-	-		
Смолы	13,2	18	18,1	25,1	34,4	26,3	5,9	4,8
Асфальтены	1,7	8	7,3	4,5	17,2	14,7	0,4	нет
Выход на нефть, %	48	57	-	22+23	30	-	-	-

Примечание: ТКГ – тяжелый газойль каталитического крекинга; ЭМФ-4 – экстракт фенольной очистки четвертой масляной фракции; 1, 2, 3 и 4 – остатки соответственно западно-сибирской, арланской, ромашкинской и смеси туймазинской и шаповской нефтей.

келя присутствует и в дистиллятах. Содержание ванадия в ТНО тем больше, чем выше содержание серы, а никеля – чем выше содержание азота. В ТНО малосернистых нефтей содержание никеля выше, чем ванадия. Установлено, что основное количество ванадия и

никеля представлено в нефтяных остатках в виде металлоорганических соединений непорфиринового характера (например, 62 и 60 % соответственно в мазуте ромашкинской нефти), а меньшая их часть – в виде металлопорфириновых комплексов (27 и 33 % соответственно).

В табл. 7.4 приведены данные, характеризующие качество нативных и вторичных остатков некоторых нефтей России.

На практике для оценки качества сырья термодеструктивных процессов, кроме перечисленных в табл. 7.4 (плотность, коксуемость, элементный состав, групповой химический состав), пользуются также такими показателями, как вязкость, температура размягчения, индекс корреляции и др.

7.2.7. Основные закономерности жидкофазного термолиза нефтяных остатков

Жидкофазный термолиз имеет место в таких термодеструктивных процессах нефтепереработки, как термический крекинг, выбрекинг, пекование и коксование тяжелых нефтяных остатков.

Основной отличительной кинетической особенностью жидкофазных химических реакций является высокая, превышающая на 2 – 3 порядка, чем в газофазных, концентрация реагирующих веществ в единице объема реактора. В силу этого проведение реакций в жидкофазном состоянии при атмосферном давлении равносильно проведению их в газовой фазе под давлением порядка 10–100 МПа. Это означает, что в жидкофазных процессах будет значительно выше вероятность столкновения реагирующих молекул, в результате преимущественно ускоряются вторичные бимолекулярные реакции. При этом, однако, низкомолекулярные продукты первичного распада высокомолекулярного сырья и алкильные радикалы в зависимости от условий проведения процесса могут «разлетаться» в газовую фазу и не участвовать во вторичных жидкофазных реакциях. В этих условиях цепной процесс жидкофазного термолиза нефтяного сырья будет осуществляться с участием более высокомолекулярных, так называемых долгоживущих бензильных и фенильных радикалов. В результате при равных температурах жидкофазный термолиз углеводородов дает значительно больший выход продуктов конденсации и меньший выход продуктов распада.

На суммарный результат жидкофазного термоллиза нефтяного сырья существенное влияние оказывает «клеточный эффект». При газофазном распаде молекулы углеводорода образующиеся радикалы мгновенно разлетаются. В жидкой же фазе радикалы окружены «клеткой» из соседних молекул. Для удаления радикалов на расстояние, при котором они становятся кинетически независимыми частицами, необходимо преодолеть дополнительный активационный барьер, равный энергии активации диффузии радикала из клетки. Тем самым клеточный эффект приводит к изменению энергии активации жидкофазной реакции относительно газофазной, а также стационарной концентрации радикалов.

Из результатов многочисленных исследований зарубежных и отечественных ученых отметим следующие общепризнанные закономерности жидкофазного термоллиза нефтяного сырья.

1. Термоллиз нефтяного сырья в жидкой фазе протекает через последовательные или параллельно-последовательные стадии образования и расходования промежуточных продуктов уплотнения по схеме: легкие масла → полициклические ароматические углеводороды → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды → кокс. При этом на каждой стадии образуются газы и менее низкомолекулярные жидкие продукты по сравнению с образовавшимися промежуточными продуктами уплотнения. Так, при термоллизе смол образуются, кроме асфальтенов, масла и газы. Это обстоятельство позволяет процесс термоллиза рассматривать как обратимый процесс, хотя вторичные продукты уплотнения по молекулярной структуре не вполне идентичны исходным нативным компонентам сырья.

2. При термоллизе ТНО имеют место фазовые превращения групповых компонентов. Так, при осуществлении процессов термодеструкции с образованием кокса в коксующейся системе происходит несколько фазовых переходов: первый связан с образованием и выделением из раствора фазы асфальтенов, а следующий – с зарождением и осаждением не растворимых в ароматических растворителях фазы карбенов, которые затем превращаются в карбоиды и конечный твердый продукт – кокс.

Проведенными за последние два десятилетия специальными (спектральными, микроскопическими и др.) исследованиями (Брукса, Тейлора, Уайта, Хонда, З.И.Сюняева и Р.Н.Гимаева) в продуктах карбонизации органических полимеров, нефтяных и каменноу-

гольных пеков, ароматизированных дистиллятных нефтяных остатков были обнаружены анизотропные микросферические структуры размером 0,1—20 мкм, обладающие специфическими свойствами жидких кристаллов и получившие название мезофазы. Это открытие имеет исключительно важное научное и практическое значение и позволяет более точно установить механизм жидкофазного термоллиза нефтяного сырья. Мезофаза представляет собой слоистый жидкий кристалл, состоящий преимущественно из конденсированных ароматических структур с числом бензольных (или нафталиновых) колец от 10 до 15, соединенных посредством алкильных или гетероалкильных групп (метиленовых, диариловых, аминных, амидных и т.д.), имеет примерно на порядок выше парамагнитность. По мнению З.И. Сюняева, мезофаза — это ассоциаты асфальтенов, образованные за счет межмолекулярных физических сил. С ростом температуры физические силы переходят в химические, и формируется углеродный кристаллит анизотропной структуры. Нерастворимость части мезофазы обуславливается появлением поперечных связей между плоскоконденсированными структурами. В условиях термоллиза (пекования или коксования ТНО) микросферы мезофазы растут за счет подвода молекул из карбонизируемой среды и коалесценции мелких сфер с последующим осаждением их за счет разности плотностей анизотропной и изотропной фаз.

3. На интенсивность (скорость) термодеструктивных превращений ТНО существенное влияние оказывает растворяющая способность дисперсионной среды, которая определяет значение так называемой «пороговой» концентрации асфальтенов. Если дисперсионная среда представлена парафино-нафтеновыми углеводородами, обладающими слабой растворяющей способностью (то есть являющимися «плохим» растворителем), асфальтены выпадают из раствора при низких их концентрациях. Наоборот, в среде «хорошего» растворителя, например, полициклических ароматических углеводородов или смол, выпадение асфальтенов происходит только при превышении значения их пороговой концентрации (с показателем растворяющей способности тесно связано и такое понятие, как «агрегативная устойчивость» сырья или реакционной среды, широко применяемое при объяснении причин и разработке способов защиты против расслоения и закоксовывания змеевиков печей и новых сортов высоковязких топлив, вяжущих, связующих материалов и др.).

4. При термоллизе ТНО растворитель служит не только дисперсионной средой, но и является реагирующим компонентом. К тому же сами асфальтены полидисперсны не только по молекулярной массе, но и по растворимости в данном растворителе. В связи с этим в ходе жидкофазного термоллиза непрерывно изменяются химический состав и растворяющая способность дисперсионной среды. По мере уплотнения и насыщения раствора асфальтенами в первую очередь будут выделяться наиболее высокомолекулярные плохо растворимые асфальтены, а затем – асфальтены с более совершенной структурой, мезофаза и кокс.

Останавливая процесс термоллиза на любой стадии, то есть регулируя глубину превращения ТНО, можно получить продукты требуемой степени ароматизации или уплотнения, например, крекинг-остаток с определенным содержанием смол и асфальтенов и умеренным количеством карбенов, кокс с требуемой структурой и анизотропией.

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

7.2.8. Влияние качества сырья и технологических параметров на процесс термоллиза нефтяных остатков

Качество сырья. На качество продуктов термоллиза наиболее существенное влияние оказывает групповой углеводородный состав сырья, прежде всего содержание полициклических ароматических углеводородов. Групповой состав ТНО определяет свойства как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость сырья в условиях термоллиза. При термоллизе ароматизированного сырья образовавшиеся асфальтены более длительное время находятся в объеме без осаждения в отдельную фазу и претерпевают более глубокие химические превращения (обрыв боковых цепочек, образование крупных блоков поликонденсированных ароматических структур и т.д.). В результате образуются более упорядоченные карбоиды и кокс с лучшей кристаллической структурой.

Нефтяные коксы с высокой упорядоченностью, в частности игольчатые, получают только из ароматизированных дистиллятных ви-

дов сырья с низким содержанием гетеросоединений (дистиллятные крекинг-остатки, смолы пиролиза, тяжелые газойли каталитического крекинга, экстракты масляного производства и др.). В связи с этим в последние годы значительное внимание уделяется как в России, так и за рубежом проблеме предварительной подготовки сырья для процесса коксования и термополиконденсации.

Временную зависимость процесса термоллиза при заданных температуре и давлении можно представить следующим образом (рис.7.2). При термоллизе ТНО в начале процесса в результате ра-

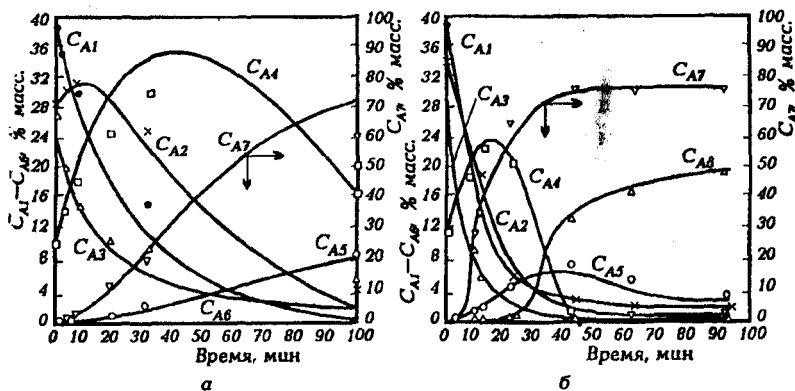


Рис. 7.2. Изменение концентрации групповых компонентов дистиллятного крекинг-остатка Красноводского НПЗ от продолжительности термоллиза при давлении 0,1 МПа и температурах 420 (а) и 490 °С (б) : C_{A1} – легкие масла; C_{A2} – полициклические ароматические углеводороды; C_{A3} – смолы; C_{A4} – асфальтены; C_{A5} – карбены; C_{A6} – карбониды; C_{A7} – летучие (данные Г.Г.Валявина)

дикально-цепных реакций распада и поликонденсации происходит накопление в жидкой фазе полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов (то есть происходит как бы последовательно химическая «эволюция» групповых компонентов). Признаком последовательности протекания сложных реакций в химической кинетике общепринято считать наличие экстремума на кинетических кривых для концентрации промежуточных продуктов. Как видно из рис.7.2, при термоллизе ТНО таковые экстремумы имеются для полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов и карбенов. Отсутствие экстремума для смол объясняется высоким их содержанием в исходном сырье. В дальнейшем по мере накопления

в системе промежуточных продуктов уплотнения происходят два фазовых перехода в жидкой среде. Сначала из карбонизирующегося раствора при достижении пороговой концентрации выделяется фаза асфальтенов, затем в этой среде зарождается фаза анизотропной кристаллической жидкости – мезофаза. Последующая длительная термообработка асфальтенов в растворе в молекулярно-диспергированном состоянии способствует более полному отщеплению боковых заместителей и повышению доли ароматического углеводорода в структуре молекул асфальтенов. Это создает предпосылки к формированию мезофазы с более совершенной структурой, что, в свою очередь, приводит при дальнейшей термообработке к улучшению кристаллической структуры конечного продукта – кокса.

Влияние температуры. Поскольку энергии активации отдельных реакций термолиза различаются между собой весьма существенно, то температура как параметр управления процессом позволяет обеспечить не только требуемую скорость термолиза, а прежде всего регулировать соотношение между скоростями распада и уплотнения и, что особенно важно, между скоростями реакций поликонденсации, тем самым свойства фаз и условия кристаллизации мезофазы. При этом регулированием продолжительности термолиза представляется возможным обрывать на требуемой стадии «химическую эволюцию» в зависимости от целевого назначения процесса. С позиций получения кокса с лучшей упорядоченностью структуры коксование сырья целесообразно проводить при оптимальной температуре. При пониженных температурах ввиду малой скорости реакций деструкции в продуктах термолиза будут преобладать нафтно-ароматические структуры с короткими алкильными цепями, которые будут препятствовать дальнейшим реакциям уплотнения и формированию мезофазы. При температурах выше оптимальной скорости реакций деструкции и поликонденсации резко возрастают. Вследствие мгновенного образования большого числа центров кристаллизации коксующийся слой быстро теряет пластичность, в результате чего образуется дисперсная система с преобладанием мелких кристаллов. Возникающие при этом сшивки и связи между соседними кристаллами затрудняют перемещение и рост ароматических структур. Более упорядоченная структура кокса получается при средних (оптимальных) температурах коксования ($\approx 480^\circ\text{C}$), когда скорости реакций деструкции и уплотнения соизмеримы с кинетикой роста мезофазы. Коксующий слой при этом более длительное время оста-

ется пластичным, что способствует формированию крупных сфер мезофазы и более совершенных кристаллитов кокса.

Влияние давления. Давление в термодеструктивных процессах следует рассматривать как параметр, оказывающий значительное влияние на скорость газофазных реакций, на фракционный и групповой углеводородный состав как газовой, так и жидкой фаз реакционной смеси, тем самым и дисперсионной среды. Последнее обстоятельство обуславливает, в свою очередь, соответствующее изменение скоростей образования и расходования, а также молекулярной структуры асфальтенов, карбенов и карбоидов. Анализ большого количества экспериментальных данных свидетельствует, что в процессе термолитза нефтяных остатков с повышением давления:

- почти пропорционально возрастают скорости радикально-цепных газофазных реакций распада с преимущественным образованием низкомолекулярных газов, в результате возрастает выход H_2 и газов C_1-C_4 , а выход суммы летучих продуктов снижается;

- за счет повышения роли физической конденсации низкомолекулярной части продуктов термолитза в дисперсионной среде увеличивается содержание парафино-нафтеновых углеводородов – высодителей асфальтенов. При этом пороговая (соответственно и равновесная) концентрация асфальтенов снижается, они раньше выпадают во вторую фазу. В результате выход карбоидов возрастает почти пропорционально давлению. Увеличение выхода карбоидов возможно также за счет образования их, минуя стадию образования асфальтенов, например, адсорбцией полициклических ароматических углеводородов на поверхности мезофазы;

- концентрации полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов с ростом давления термолитза изменяются незначительно;

- при термолитзе нефтяных остатков с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов с ростом давления несколько улучшается кристаллическая структура карбоидов.

Коэффициент рециркуляции. Газойлевая фракция коксования содержит в своем составе около 30–40 % полициклических ароматических углеводородов. Поэтому рециркуляция этой фракции позволяет ароматизировать и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия формирования надмолекулярных образований и структуру кокса. Однако чрезмерное повышение коэффициента рециркуляции приводит к снижению произ-

водительности установок по первичному сырью и по коксу и возрастанию эксплуатационных затрат. Повышенный коэффициент рециркуляции (1,4–1,8) оправдан лишь в случае производства высококачественного, например, игольчатого кокса. Процессы коксования прямогонных остаточных видов сырья рекомендуется проводить с низким коэффициентом или без рециркуляции газойлевой фракции.

7.3. Технология современных термических процессов переработки нефтяного сырья

7.3.1. Термический крекинг дистиллятного сырья

Как уже отмечалось ранее (§ 7.1), процесс термического крекинга тяжелых нефтяных остатков в последние годы в мировой нефтепереработке практически утратил свое «бензинопроизводящее» значение. В настоящее время этот процесс получил новое назначение – термopодготовка дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля – сырья для последующего получения технического углерода (сажи).

В качестве сырья установки термического крекинга дистиллятного сырья (ТКДС) предпочтительно используют ароматизированные высококипящие дистилляты: тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза и экстракты селективной очистки масел.

При ТКДС за счет преимущественного протекания реакций дегидроконденсации аренов, образующихся при крекинге парафинонафтеновых углеводородов, а также содержащихся в исходном сырье, происходит дальнейшая ароматизация сырья (см. табл. 7.4 и 7.5).

Основными целевыми продуктами ТКДС являются термогазойль (фракция 200 – 480°С) и дистиллятный крекинг-остаток – сырье установок замедленного коксования – с целью получения высококачественного кокса, например, игольчатой структуры. В процессе получают также газ и бензиновую фракцию.

Наиболее важными показателями качества термогазойля являются индекс корреляции, содержание серы, коксуемость, фракционный состав, вязкость и температура застывания.

Качество термогазойлей

Показатель	Термогазойль			
	серийный сернистый	малосерни- стый	гидроочи- щенный	вакуум- ный
Плотность при 20 °С, кг/м ³	993	990,5	994,5	1028
Коэффициент преломления при 20 °С	1,577	1,5875	1,5834	1,5985
Молекулярная масса	234	230	226	246
Фракционный состав, °С				
н.к.	208	191	210	242
5 % вык.	262	280	240	302
50 % вык.	358	352	350	393
95 % вык.	450	467	449	497
к. к.	484	500	460	499
Коксуемость, % масс.	0,84	0,8	0,35	0,9
Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /с	9,86	15	11,45	22,3
Температура застывания, °С	10	14	6	10
Зольность, % масс.	0,008	0,009	0,003	0,11
Коэффициент ароматизированности	136	148	147	170
Индекс корреляции	90	90	91	105
Групповой состав, % масс.				
парафиново-нафthenовые	22	21,8	18,4	13,2
ароматические	75,5	77,1	79,7	83,4
легкие	5,2	5,5	12	6,1
средние	13,3	6,5	15,6	12,9
тяжелые	57	65,1	52,1	64,4
смолистые вещества	2,5	1,1	1,9	3,4

Индекс корреляции термогазойля (I_x) принято рассчитывать в зависимости от плотности (d_4^{20}) и средней температуры кипения ($T_{кип}$) по формуле

$$I_x = 474 d_4^{20} - 456,8 + 48640/T_{кип}$$

Между индексом корреляции и коэффициентом ароматизованности (А) сырья установлена следующая зависимость:

$$I_k = 0,58 A + 9,$$

где $A = K_0 C_0$;

K_0 – число ароматических колец в гипотетической молекуле сырья;

C_0 – содержание углерода в циклической структуре, %.

Эта формула дает удовлетворительные результаты при изменении А в пределах 140–200 или I_k в диапазоне 90–120.

Выход сажи и ее дисперсность зависят прежде всего от индекса корреляции термогазойля. Поэтому потребители сажевого сырья предъявляют повышенные требования к его ароматизованности и плотности. В термогазойле ограничиваются коксуюемость, зольность и содержание смолисто-асфальтеновых веществ.

Кроме термической ароматизации, индекс корреляции термогазойля возможно значительно повысить путем вакуумной перегонки продукта ТКДС (от 90 до 150 и выше). При этом одновременно с повышением качества термогазойля происходит увеличение его выхода почти вдвое. В этой связи на ряде отечественных НПЗ установки ТКДС были дооборудованы вакуумной колонной.

По технологическому оформлению установки ТКДС практически мало чем отличаются от своих предшественников – установок двухпечного крекинга нефтяных остатков бензинового профиля. Это объясняется тем, что в связи с утратой бензинопроизводящего назначения крекинг-установок появилась возможность для использования их без существенной реконструкции по новому назначению, переняв при этом богатейший опыт многолетней эксплуатации таких нелегких в управлении процессов. Причем переход на дистиллятное сырье, которое выгодно отличается от остаточного меньшей склонностью к закоксовыванию, значительно облегчает эксплуатацию установок ТКДС.

Еще в ранний период создания крекинг-процессов было установлено, что при однократном крекинге не удастся достичь требуемой глубины термоллиза тяжелого сырья из-за опасности закоксовывания змеевиков печи и выносных реакционных аппаратов. Большим достижением в совершенствовании их технологии являлась разработка двухпечных систем термического крекинга, в которых в одной из печей проводится мягкий крекинг легко крекируемого исходного сырья, а во второй – жесткий крекинг более термостойких средних фракций

термолиза. На современных установках ТКДС сохранен оправдавший себя принцип двухкратного селективного крекинга исходного сырья и рециркулируемых средних фракций крекинга, что позволяет достичь требуемой глубины ароматизации термогазойля.

Принципиальная технологическая схема установки термического крекинга дистиллятного сырья для производства вакуумного термогазойля представлена на рис. 7.3.

Установка состоит из следующих секций: реакторное отделение, включающее печи крекинга тяжелого (П-1) и легкого сырья (П-2) и вы-

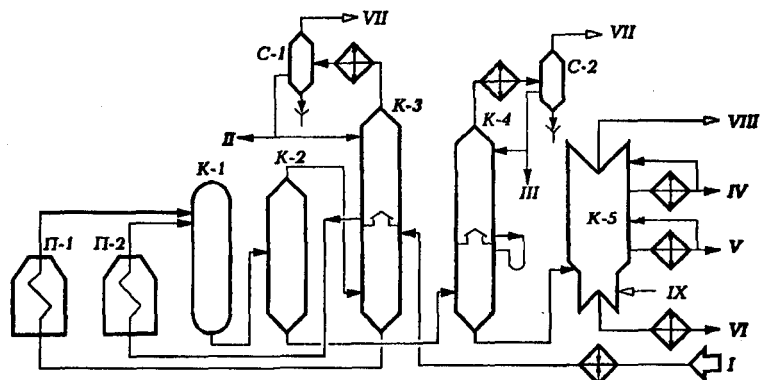


Рис. 7.3. Принципиальная технологическая схема установки термического крекинга дистиллятного сырья: I – сырье; П – бензин на стабилизацию; III – тяжелый бензин из К-4; IV – вакуумный отгон; V – термогазойль; VI – крекинг-остаток; VII – газы на ГФУ; VIII – газы и водяной пар к вакуум-системе; IX – водяной пар

носную реакционную колонну (К-1); отделение разделения продуктов крекинга, которое включает испарители высокого (К-2) и низкого (К-4) давления для отделения крекинг-остатка, комбинированную ректификационную колонну высокого давления (К-3), вакуумную колонну (К-5) для отбора вакуумного термогазойля и тяжелого крекинг-остатка и газосепараторов (С-1 и С-2) для отделения газа от нестабильного бензина.

Исходное сырье после нагрева в теплообменниках поступает в нижнюю секцию колонны К-3. Она разделена на 2 секции полуглухой тарелкой, которая позволяет перейти в верхнюю секцию только парам. Продукты конденсации паров крекинга в верхней секции накапливаются в аккумуляторе (кармане) внутри колонны. Поток тяжелого и легкого сырья, отбираемые соответственно с низа и из аккумулятора К-3, подаются в змеевики трубчатых печей П-1 и П-2, где нагреваются до температуры соответственно 500 и 550 °С и далее поступают для углубления крекинга в вы-

носную реакционную камеру К-1. Продукты крекинга затем направляются в испаритель высокого давления К-2. Крекинг-остаток и термогазойль через редуционный клапан поступают в испаритель низкого давления К-4, а газы и пары бензино-керосиновых фракций – в колонну К-3.

Уходящие с верха К-3 и К-4 газы и пары бензиновой фракции охлаждаются в конденсаторе-холодильнике и поступают в газосепараторы С-1 и С-2. Газы поступают на разделение на ГФУ, а балансовое количество бензинов направляется на стабилизацию.

Крекинг-остаток, выводимый с низа К-4, подвергается вакуумной разгонке в колонне К-5 на вакуумный термогазойль и вакуумотогнанный дистиллятный крекинг-остаток.

Ниже приводятся основные технологические показатели установки термического крекинга дистиллятного сырья с получением вакуумного термогазойля:

Аппарат	Температура, °С	Давление, МПа
Печь П-1		
вход	390–410	5,0–5,6
выход	490–500	2,2–2,8
Печь П-2		
вход	290–320	5,0–6,0
выход	530–550	2,3–2,9
Реакционная камера К-1		
верх	495–500	2,0–2,6
низ	460–470	–
Испаритель высокого давления К-2		
верх	450–460	1,0–1,3
низ	430–440	–
Ректификационная колонна К-3		
верх	180–220	–
аккумулятор	300–330	0,9–1,3
низ	390–410	–
Испарительная колонна низкого давления К-4		
верх	170–200	–
низ	400–415	0,25–0,40
Вакуумная колонна К-5		
вход	305–345	0,007–0,013
верх	70–90	–
низ	300–320	–

Материальный баланс установки ТКДС при получении серийного I и вакуумного II термогазойлей следующий (в % масс.):

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

7.3.2. Установки висбрекинга тяжелого сырья

Наиболее распространенный прием углубления переработки нефти — это вакуумная перегонка мазута и отдельная переработка вакуумного газойля (каталитическим и гидрокрекингом) и гудрона. Получающийся гудрон, особенно в процессе глубоковакуумной перегонки, непосредственно не может быть использован как котельное топливо из-за высокой вязкости. Для получения товарного котельного топлива из таких гудронов без их переработки требуется большой расход дистиллятных разбавителей, что сводит практически на нет достигнутое вакуумной перегонкой углубление переработки нефти. Наиболее простой способ неглубокой переработки гудронов — это висбрекинг с целью снижения вязкости, что уменьшает расход разбавителя на 20–25 % масс., а также соответственно общее количество котельного топлива. Обычно сырьем для висбрекинга является гудрон, но возможна и переработка тяжелых нефтей, мазутов, даже асфальтов процессов деасфальтизации. Висбрекинг проводят при менее жестких условиях, чем термocreкинг, вследствие того, что, во-первых, перерабатывают более тяжелое, следовательно, легче крекируемое сырье; во-вторых, допускаемая глубина крекинга ограничивается началом коксообразования (температура 440–500 °С, давление 1,4–3,5 МПа).

Исследованиями установлено, что по мере увеличения продолжительности (то есть углубления) крекинга вязкость крекинг-остатка вначале интенсивно снижается, достигает минимума и затем возрастает. Экстремальный характер изменения зависимости вязкости остатка от глубины крекинга можно объяснить следующим образом.

В исходном сырье (гудроне) основным носителем вязкости являются нативные асфальтены «рыхлой» структуры. При малых глубинах превращения снижение вязкости обуславливается образованием в результате термодеструктивного распада боковых алифатических структур молекул сырья более компактных подвижных вторичных асфальтенов меньшей молекулярной массы. Последующее возрастание вязкости крекинг-остатка объясняется образованием продуктов уплотнения – карбенов и карбоидов, также являющихся носителями вязкости. Считается, что более интенсивному снижению вязкости крекинг-остатка способствует повышение температуры при соответствующем сокращении продолжительности висбрекинга. Этот факт свидетельствует о том, что температура и продолжительность крекинга не полностью взаимозаменяемы между собой. Этот вывод вытекает также из данных о том, что энергия активации для реакций распада значительно выше, чем реакций уплотнения. Следовательно, не может быть полной аналогии в материальном балансе и особенно по составу продуктов между различными типами процессов висбрекинга. В последние годы в развитии висбрекинга в нашей стране и за рубежом определились два основных направления. Первое – это «печной» (или висбрекинг в печи с сокинг-секцией), в котором высокая температура (480 – 500°C) сочетается с коротким временем пребывания (1,5–2 мин). Второе направление – висбрекинг с выносной реакционной камерой, который, в свою очередь, может различаться по способу подачи сырья в реактор на висбрекинг с восходящим потоком и с нисходящим потоком.

В висбрекинге второго типа требуемая степень конверсии достигается при более мягком температурном режиме (430 – 450 °C) и длительном времени пребывания (10–15 мин). Низкотемпературный висбрекинг с реакционной камерой более экономичен, так как при одной и той же степени конверсии 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. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция утяжеления сырья висбрекинга в связи с повышением глубины отбора дистиллятных фракций и вовлечением в переработку остатков более тяжелых нефтей с высоким содержанием асфальто-смолистых веществ повышенной вязкости и коксуетости, что существенно осложняет их переработку. Эксплуатируемые

отечественные установки висбрекинга несколько различаются между собой, поскольку были построены либо по типовому проекту, либо путем реконструкции установок АТ или термического крекинга. Различаются они по числу и типу печей, колонн, наличием или отсутствием выносной реакционной камеры. Принципиальная технологическая схема типовой установки печного висбрекинга производительностью 1 млн т гудрона приведена на рис.7.4.

Остаточное сырье (гудрон) прокачивается через теплообменники, где нагревается за счет тепла отходящих продуктов до температуры $\approx 300^\circ\text{C}$ и поступает в нагревательно-реакционные змеевики параллельно работающих печей. Продукты висбрекинга выводятся из печей при температуре 500°C и охлаждаются подачей квенчинга (висбрекинг остатка) до температуры 430°C и направляются в нижнюю секцию ректификационной колонны К-1. С верха этой колонны отводится парогазовая смесь, которая после охлаждения и конденсации в конденсаторах-холодильниках поступает в газосепаратор С-1, где разделяется на газ, воду и бензиновую фракцию. Часть бензина используется для орошения верха К-1, а балансовое количество направляется на стабилизацию.

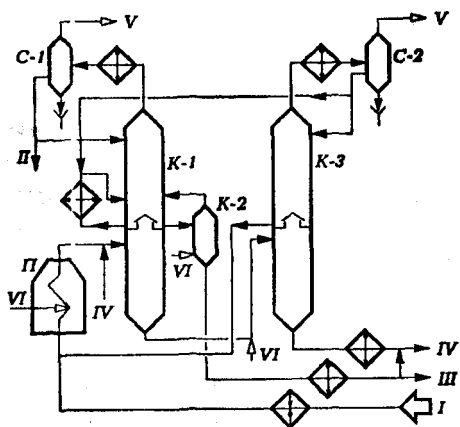


Рис. 7.4. Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга гудрона: I – сырье; II – бензин на стабилизацию; III – керосино-газойлевая фракция ($200\text{--}350^\circ\text{C}$); IV – висбрекинг-остаток; V – газы ГФУ; VI – водяной пар

Из аккумулятора К-1 через отпарную колонну К-2 выводится фракция легкого газойля ($200\text{--}350^\circ\text{C}$) и после охлаждения в холодильниках направляется на смешение с висбрекинг-остатком или выводится с установки. Часть легкого газойля используется для создания промежуточного циркуляционного орошения колонны К-1

Кубовая жидкость из К-1 поступает самотеком в колонну К-3. За счет снижения давления с $0,4$ до $0,1\text{--}0,05$ МПа и подачи водяного пара в переток из К-1 в К-3 происходит отпарка легких фракций.

Парогазовая смесь, выводимая с верха К-3, после охлаждения и конденсации поступает в газосепаратор С-2. Газы из него направляются к форсункам печей, а легкая флегма возвращается в колонну К-1

Из аккумулятора К-3 выводится тяжелая флегма, которая смешивается с исходным гудроном, направляемым в печи. Остаток висбрекинга с низа К-3 после охлаждения в теплообменниках и холодильниках выводится с установки.

Для предотвращения закоксовывания реакционных змеевиков печей (объемно-настильного пламени) в них предусмотрена подача турбулизатора – водяного пара на участке, где температура потока достигает 430 – 450 °С.

Висбрекинг с вакуумной перегонкой. На ряде НПЗ (Омском и Ново-Уфимском) путем реконструкции установок термического крекинга разработана и освоена технология комбинированного процесса висбрекинга гудрона и вакуумной перегонки крекинг-остатка на легкий и тяжелый вакуумные газойли и тяжелый висбрекинг-остаток. Целевым продуктом процесса является тяжелый вакуумный газойль, характеризующийся высокой плотностью (940 – 990 кг/м³), содержащий 20–40 % полициклических углеводородов, который может использоваться как сырье для получения высокоиндексного термогазойля или электродного кокса, а также в качестве сырья процессов каталитического или гидрокрекинга и термocreкинга как без, так и с предварительной гидроочисткой. Легкий вакуумный газойль используется преимущественно как разбавитель тяжелого гудрона. В тяжелом висбрекинг-остатке концентрированы полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Поэтому этот продукт может найти применение как пек, связующий и вяжущий материал, компонент котельного и судового топлива и сырье коксования. Для повышения степени ароматизации газойлевых фракций и сокращения выхода остатка процесс висбрекинга целесообразно проводить при максимально возможной высокой температуре и сокращенном времени пребывания. Комбинирование висбрекинга с вакуумной перегонкой позволяет повысить глубину переработки нефти без применения вторичных каталитических процессов, сократить выход остатка на 35 – 40 %. Ниже приведены материальный баланс (в % масс.) комбинированного процесса и висбрекинга гудрона западно-сибирской нефти:

	Висбрекинг	Висбрекинг с вакуумной перегонкой
Газ	3,7	3,0
Головка стабилизации	2,5	2,5
Бензин	12,0	8,5

Висбрекинг-остаток	81,3	—
Легкий вакуумный газойль	—	6
Тяжелый вакуумный газойль	—	20
Вакуумный висбрекинг-остаток	0,5	59,5
Потери	0,5	0,5

7.3.3. Установки замедленного коксования

Среди термических процессов наиболее широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил процесс замедленного коксования, который позволяет перерабатывать самые различные виды ТНО с выработкой продуктов, находящих достаточно квалифицированное применение в различных отраслях народного хозяйства. Другие разновидности процессов коксования ТНО – периодическое коксование в кубах и коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса – нашли ограниченное применение. Здесь рассматриваются только установки замедленного коксования (УЗК).

Основное целевое назначение УЗК – производство крупно-кускового нефтяного кокса. Наиболее массовыми потребителями нефтяного кокса в мире и в нашей стране являются производства анодной массы и обожженных анодов для алюминиевой промышленности и графитированных электродов для электросталеплавления. Широкое применение находит нефтяной кокс при изготовлении конструкционных материалов, в производствах цветных металлов, кремния, абразивных (карбидных) материалов, в химической и электротехнической промышленности, в космонавтике, в ядерной энергетике и др.

Кроме кокса, на УЗК получают газы, бензиновую фракцию и коксовые (газойлевые) дистилляты. Газы коксования используют в качестве технологического топлива или направляют на ГФУ для извлечения пропан-бутановой фракции – ценного сырья для нефтехимического синтеза. Получающиеся в процессе коксования бензиновые фракции (5 – 16% масс.) характеризуются невысокими октановыми числами (≈ 60 по м.м.) и низкой химической стабильностью (> 100 г $I_2/100$ г), повышенным содержанием серы (до 0,5 % масс.) и требуют дополнительного гидрогенизационного и каталитического облагораживания. Коксовые дистилляты могут быть использованы без или после гидрооблагораживания как компоненты дизельного, газотурбинного и судового топлив или в качестве сырья каталити-

ческого или гидрокрекинга, для производства малозольного электродного кокса, термогазойля и т.д.

Сырьем установок коксования являются остатки перегонки нефти – мазуты, гудроны; производства масел – асфальты, экстракты; термокаталитических процессов – крекинг-остатки, тяжелая смола пиролиза, тяжелый газойль каталитического крекинга и др. За рубежом, кроме того, используют каменноугольные пеки, сланцевую смолу, тяжелые нефти из битуминозных песков и др.

Основными показателями качества сырья являются плотность, коксуемость по Конрадсону, содержание серы и металлов и групповой химический состав (см. табл.7.4). Коксуемость сырья определяет прежде всего выход кокса, который практически линейно изменяется в зависимости от этого показателя. При замедленном коксовании остаточного сырья выход кокса составляет 1,5–1,6 от коксуемости сырья.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляются различные требования. Основными показателями качества коксов (см. § 4.6.2) являются: содержание серы, золы, летучих, гранулометрический состав, пористость, истинная плотность, механическая прочность, микроструктура и др. (см. табл. 4.14).

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

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

Содержание золы в коксе в значительной мере зависит от глубины обессоливания нефти перед ее переработкой. Теоретические основы (химизм, механизм реакций и влияние технологических параметров) процессов коксования изложены в § 7.2.7 и 7.2.8.

Первые промышленные установки замедленного коксования были построены за рубежом в середине 30-х гг. и предназначались в основном для получения дистиллятных продуктов. Кокс являлся побочным продуктом и использовался в качестве топлива. Однако в связи с развитием электрометаллургии и совершенствованием тех-

нологии коксования кокс стал ценным целевым продуктом нефтепереработки. Всевозрастающие потребности в нефтяном коксе обусловили непрерывное увеличение объемов его производства путем строительства новых УЗК. В нашей стране УЗК эксплуатируются с 1955 г. (УЗК на Ново-Уфимском НПЗ) мощностью 300, 600 и 1500 тыс. т/г по сырью. Средний выход кокса на отечественных УЗК ныне составляет около 20 % масс. на сырье (в США \approx 30,7 % масс.), в то время как на некоторых передовых НПЗ, например на УЗК НУНПЗ, выход кокса значительно выше (30,9 % масс.). Низкий показатель по выходу кокса на многих УЗК обуславливается низкой коксуемостью перерабатываемого сырья, поскольку на коксование направляется преимущественно гудрон с низкой температурой начала кипения ($< 500^{\circ}\text{C}$), что связано с неудовлетворительной работой вакуумных колонн АВТ, а также тем, что часто из-за нехватки сырья в переработку вовлекается значительное количество мазута.

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 ($470\text{--}510^{\circ}\text{C}$), а затем подать в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счет тепла, приходящего с сырьем.

Поскольку сырье представляет собой тяжелый остаток, богатый смолами и асфальтенами (то есть коксогенными компонентами), имеется большая опасность, что при такой высокой температуре оно закоксуется в змеевиках самой печи. Поэтому для обеспечения нормальной работы реакционной печи процесс коксования должен быть «задержан» до тех пор, пока сырье, нагревшись до требуемой температуры, не поступит в коксовые камеры. Это достигается благодаря обеспечению небольшой длительности нагрева сырья в печи (за счет высокой удельной теплонапряженности радиантных труб), высокой скорости движения по трубам печи, специальной ее конструкции, подачи турбулизатора и т.д. Опасность закоксовывания реакционной аппаратуры, кроме того, зависит и от качества исходного сырья, прежде всего от его агрегативной устойчивости. Так, тяжелое сырье, богатое асфальтенами, но с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, характеризуется низкой агрегативной устойчивостью, и оно быстро расслаивается в змеевиках печи, что является причиной коксоотложения и прогара труб. Для повы-

шения агрегативной устойчивости на современных УЗК к сырью добавляют такие ароматизированные концентраты, как экстракты масляного производства, тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза и др.

Процесс замедленного коксования является непрерывным по подаче сырья на коксование и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим по выгрузке кокса из камер. Установки замедленного коксования включают в себя следующие 2 отделения: нагревательно-реакционно-фракционирующее, где осуществляется собственно технологический процесс коксования сырья и фракционирование его продуктов; отделение по механической обработке кокса, где осуществляется его выгрузка, сортировка и транспортировка.

В зависимости от производительности УЗК различаются количеством и размерами коксовых камер, количеством и мощностью нагревательных печей. На установках первого поколения приняты печи шатрового типа и 2 или 3 камеры коксования с диаметром 4,6 м и высотой 27 м, работающие поочередно по одноблочному варианту. УЗК последующих поколений преимущественно являются двухблочными четырехкамерными, работающими попарно. На современных модернизированных УЗК используются печи объемно-настильного и вертикально-факельного пламени и коксовые камеры большего диаметра (5,5 – 7,0 м; высота – 27 – 30 м). В них предусмотрены высокая степень механизации трудоемких работ и автоматизации процесса.

По технологическому оформлению УЗК всех типов различаются между собой незначительно и преимущественно работают по следующей типовой схеме: первичное сырье → нагрев в конвекционной секции печи → нагрев в нижней секции ректификационной колонны теплом продуктов коксования → нагрев вторичного сырья в радиантной секции печи → коксовые камеры → фракционирование.

Технологическая схема УЗК. На рис.7.5 представлена принципиальная технологическая схема нагревательно-реакционно-фракционирующей секции двухблочной установки замедленного коксования. Сырье – гудрон или крекинг-остаток (или их смесь) нагревается в теплообменниках и конвекционных змеевиках печи и поступает на верхнюю каскадную тарелку колонны К-1. Часть сырья подается на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэффициента рисайкла, под нижнюю каскадную тарелку этой колонны

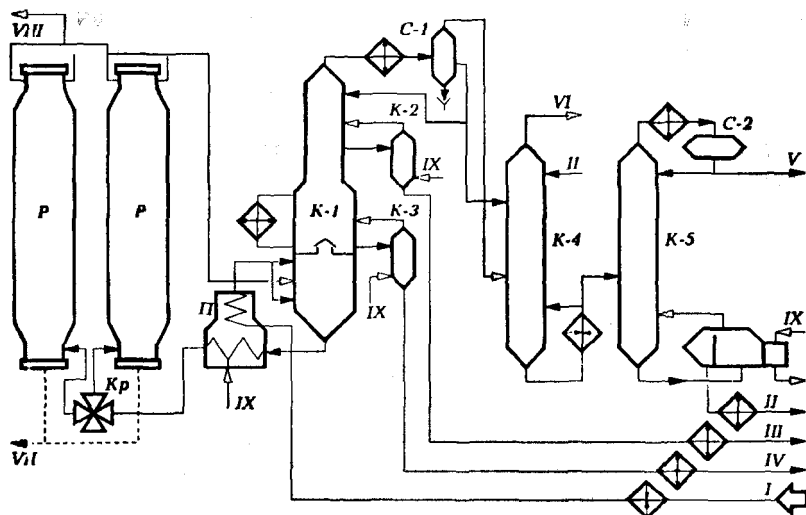


Рис. 7.5. Принципиальная технологическая схема двухблочной установки замедленного коксования: I – сырье; II – стабильный бензин; III – легкий газойль; IV – тяжелый газойль; V – головка стабилизации; VI – сухой газ; VII – кокс; VIII – пары отпарки камер; IX – водяной пар

подаются горячие газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В результате контакта сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования сырье нагревается (до температуры 390 – 405 °С), при этом низкокипящие его фракции испаряются, а тяжелые фракции паров конденсируются и смешиваются с сырьем, образуя так называемое вторичное сырье.

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

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

Колонна К-1 разделена полуглухой тарелкой на две части: нижнюю, которая является как бы конденсатором смешения, а не отгонной секцией колонны; и верхнюю, выполняющую функцию концентрационной секции ректификационных колонн. В верхней части К-1 осуществляется разделение продуктов коксования на газ, бензин, легкий и тяжелые газойли. В колонне К-1 температурный режим регулируется верхним острым и промежуточным циркуляционными орошениями. Легкий и тяжелый газойли выводятся через отпарные колонны соответственно К-2 и К-3.

Газы и нестабильный бензин из сепаратора С-1 поступают в фракционирующий абсорбер К-4. В верхнюю часть К-4 подается охлажденный стабильный бензин, в нижнюю часть подводится тепло посредством кипятильника с паровым пространством. С верха К-4 выводится сухой газ, а снизу – насыщенный нестабильный бензин, который подвергается стабилизации в колонне К-5, где от него отгоняется головка, состоящая из пропан-бутановой фракции. Стабильный бензин охлаждается, очищается от сернистых соединений щелочной промывкой и выводится с установки.

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

После охлаждения кокс из камер выгружают. Для этой операции применяют гидравлический метод. Пласты кокса разрушаются струей воды давлением 10–15 МПа. Над каждой камерой установлены буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборудования. На вышке закрепляется гидродолото, с помощью которого в слое кокса пробуривается центральное отверстие.

Затем гидродолото заменяют гидрорезаком. Гидрорезак снабжен соплами, из которых подаются сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры. Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс. Далее кокс поступает в отделение внутриустановочной обработки и транспортировки, где осуществляется дробление, сортировка на три фракции и транспортировка в склады.

Ниже приводим типичный цикл работы камер (в ч):

Заполнение камеры сырьем и коксование	24,0
Отключение камеры	0,5
Пропаривание	2,5
Охлаждение водой кокса и слив воды	4,0
Гидравлическая выгрузка кокса	5,0
Закрытие люков и испытание паром	2,0
Разогрев камеры парами нефтепродуктов	7,0
Резервное время	≈3,0
Итого:	48,0

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

Подготовительные операции УЗК занимают 24 – 34 ч. В отличие от непрерывных нефтехимических процессов, в реакционных камерах УЗК химические превращения осуществляются в нестационарном режиме с периодическими колебаниями параметров процесса, прежде всего температуры и времени. Продолжительность термолиза в жидкой фазе изменяется от максимального значения с начала заполнения камеры до минимального к моменту переключения на подготовительный цикл. На характер изменения температурного режима по высоте и сечению камеры оказывает влияние эндотермичность суммарного процесса термолиза, а также величина потерь тепла в окружающую среду. Это обстоятельство обуславливает непостоянство качества продуктов коксования по времени, в том числе кокса по высоте камеры. Так, верхний слой кокса характеризуется высокой пористостью, низкой механической прочностью и высоким содержанием летучих веществ (то есть кокс недококсован). Установлено, что наиболее прочный кокс с низким содержанием летучих находится в середине по высоте и сечению камеры.

В модернизированных крупнотоннажных УЗК (типа 21 – 10/ 1500) 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 с аккумулятора К-1, после нагрева в специальных змеевиках печи до температуры 520°С подают в камеры вместе со вторичным сырьем. Подача перегретого тяжелого газойля в камеры продолжается и после прекращения подачи сырья в течение 6 ч.

Технологический режим установки

Температура входа сырья в камеры, °С	490 – 510
Температура выхода паров из камер, °С	440 – 460
Давление в коксовой камере, МПа	0,18 – 0,4
Коэффициент рециркуляции	1,2–1,6

Ниже, в табл. 7.6, приводится материальный баланс УЗК при коксовании различных видов сырья.

Таблица 7.6

Выход продуктов при замедленном коксовании различных видов сырья

Показатель	Выход сырья, % от нефти	Качество сырья коксования							Выход на сырье, % масс.			
		плотность, кг/м ³	коксуемость, %	вязкость условная при 100 °С, °ВУ	разгонка по Богданову, перегоняется, %				газ и потери	бензин	коксовый дистиллят	кокс
					при 300 °С	при 350 °С	при 400 °С	при 500 °С				
Мазут	46	950	9	5,2	10	21	-	-	9,5	7,5	68	15
Полугудрон	40	965	13	6	8,5	13	16	46	10	12	56	22
Гудрон	33	990	16	9	1,5	5	15	36	11	16	49	24
Крекинг-остаток	28	1012	20	7,3	8	13	23	56	13,2	6,8	49	31
Крекинг-остаток утяжеленный	27	1024	23	8,5	5	11	25	45	11	7	47	36

7.3.4. Особенности технологии производства игольчатого кокса

С целью интенсификации электросталеплавильных процессов в последние годы широко применяют высококачественные графитированные электроды, работающие при высоких удельных токовых нагрузках (30–35 Ом/см²). Зарубежный и отечественный опыт показывает, что получить такие электроды возможно лишь на основе специального малозольного и малосернистого, так называемого игольчатого кокса. Только игольчатый кокс может обеспечить такие необходимые свойства специальных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и высокая электропроводимость. Потребности металлургии в таких сортах коксов за рубежом и в бывшем СССР непрерывно возрастают.

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

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

Производство игольчатого кокса требует обязательного наличия на НПЗ установки термического крекинга дистиллятного сырья и УЗК. Имеющиеся на заводе ароматизированные остатки пропускаются через термический крекинг под повышенным давлением (6–8 МПа) с целью дальнейшей ароматизации и повышения коксуемости остатка. Далее дистиллятный крекинг-остаток (ДКО) направляется на УЗК. Из сернистых гудронов ДКО для производ-

ства игольчатого кокса можно получить путем термического крекингования гудрона, вакуумной перегонки крекинг-остатка и с последующей гидроочисткой тяжелого крекингового вакуумного газойля. Для этой цели можно использовать также процесс деасфальтизации остатков, в частности, процесс «Добен»: полученный деасфальтизат далее подвергается гидроочистке и термическому крекингу дистиллятного сырья.

7.3.5. Процессы получения нефтяных пеков термоконденсацией остатков

В последние годы все более актуальной становится проблема получения заменителя каменноугольного пека, применяющегося во все возрастающих количествах в ряде отраслей промышленности. Острота этой проблемы обуславливается непрерывным ростом дефицита и повышенной канцерогенностью пеков каменноугольного происхождения.

Пек представляет собой битуминозный материал черного или бурого цвета с блестящим раковистым изломом. При нормальных условиях – обычно твердое вещество, а при нагревании выше температуры размягчения переходит в вязко-текучее состояние. Пеки в зависимости от применения классифицируются на следующие группы:

I – пеки-связующие, применяемые при изготовлении самообжигающихся или обожженных анодов, графитированных электродов, электроугольных изделий и конструкционных материалов на основе графита;

II – пропитывающие;

III – брикетные пеки-связующие (для частичного брикетирования углей перед их коксованием, литейных коксобрикетов, коксобрикетов для цветной металлургии);

IV – волокнообразующие;

V – специальные пеки;

VI – сырье коксования.

Наиболее крупномасштабными потребителями пеков (как и нефтяных коксов) являются производства анодов и графитированных электродов. Роль пека-связующего при изготовлении углеродистых изделий заключается в следующем. Специально подготовленный

твердый наполнитель – шихта из фракций различного помола коксов-смешивается в обогреваемом смесителе с определенным количеством связующего. Смешение осуществляется в заданное время, в течение которого пек расплавляется, обволакивает тонкой пленкой частицы наполнителя, проникает в его поры и в конечном итоге образуется углеродная масса. Полученная в переделе смешения масса поступает на передел прессования, где из нее выпрессовываются изделия заданной формы и размеров. Спрессованные сырые (зеленые) заготовки затем проходят передел обжига, в результате чего получают обожженные изделия определенной формы и размеров. На этой стадии в ряде производств (обоженных анодов, коксобрикетов и др.) заканчивается процесс изготовления углеродистого изделия. Многие углеродистые изделия (графитированные электроды, конструкционные материалы, электрошетки и др.), кроме стадии обжига, подвергаются еще высокотемпературной графитации и механической обработке. Роль связующего на стадии обжига заключается в создании прочной связи между частицами наполнителя за счет образования кокса из связующего (коковый мостик). Таким образом, пек при изготовлении углеродистых изделий выполняет две основные функции:

– на переделах смешения и прессования он связывает частицы твердого наполнителя и обеспечивает массе определенные пластические и прессовые свойства;

– на переделе обжига пек проявляет свои спекающие свойства за счет образования прочной коксовой связи.

Исходя из двух основных технологических функций – связующей и спекающей способности, к пекам предъявляются следующие общие требования: пек в зависимости от назначения должен обладать определенной температурой размягчения, плотностью, вязкостью, коксовым остатком, иметь наиболее удовлетворительный химический состав и удовлетворять потребителя по содержанию серы, зольных компонентов и влаги, а также быть стабильным при хранении, не токсичным и дешевым. При этом спекающая его способность в большей степени оценивается его коксуемостью, коксовым остатком и содержанием α - и β -фракций, а связующая способность – преимущественно температурой размягчения, плотностью, вязкостью и содержанием α -фракций. Нефтеперерабатывающая промышлен-

ность располагает широкими сырьевыми ресурсами для производства пеков. В настоящее время во многих странах мира с развитой нефтепереработкой разрабатываются и интенсивно строятся новые процессы по производству нефтяных пеков термоконденсацией ТНО.

В нашей стране научно-исследовательские работы в масштабе лабораторных, пилотных и опытно-промышленных установок с испытанием полученных образцов нефтяных пеков у потребителей проведены в УГНТУ (Л.В.Долматовым, З.И.Сюняевым), БашНИИ НП (И.Р.Хайрутдиновым) совместно со специалистами НПЗ и отраслевых НИИ (ВАМИ, ГосНИИЭП) и др. Разработанные в результате этих работ требования приведены в табл.7.7. Из всех продуктов вяжущими и спекающими свойствами в наибольшей степени обладают нефтяные остатки, ресурсы которых достаточно велики. Так, для получения электродных связующих и пропитывающих пеков наиболее благоприятным сырьем считаются высокоароматизированные смолы пиролиза и малосернистые дистиллятные крекинг-остатки. Для получения брикетных связующих материалов, в том числе нефтяных спекающих добавок (НСД), можно использовать недефицитные нефтяные остатки: асфальты деасфальтизации, крекинг-остатки висбрекинга гудрона и др. Однако все они обладают низкими значениями коксуемости (10–25 % масс. по Конрадсону) и температурой размягчения, низким содержанием асфальтенов и карбенов и поэтому не могут быть использованы в качестве пеков без дополнительной термической обработки. Процесс термоконденсации нефтяных остатков с получением пеков (пекование) по технологическим условиям проведения во многом подобен термическому крекингу и висбрекингу, но отличается пониженной температурой (360 – 420 °С) и давлением (0,1—0,5 МПа), а по продолжительности термолиза (0,5—10 ч) и аппаратурному оформлению – замедленному коксованию.

Так, на одном из НПЗ (Ново-Уфимском) были проведены опытно-промышленные испытания по получению нефтяного пека и намечена для внедрения в производство этой технологии реконструкция установки термического крекинга гудрона с вакуумной перегонкой (см. рис. 7.3) с дооборудованием ее реактором пекования Р-1 и трубчатой печью П-3 по схеме (рис. 7.6).

Таблица 7.7

Требования к нефтяным пекам

Показатель	Связующие			Брикетные		
	анодные	электро- дные	пропи- тывающие	из смолы пиролиза	из вакуум- отогнан- ного ДКО	из крекин- гового гудрона и асфальта
Температура размягчения, °С						
по К и С	85±5	75 +80	60 +90	-	-	-
по К и Ш	-	-	-	50+70	50+70	50+70
Плотность пикномет- рическая, кг/м ³ не менее	1250	-	-	-	-	-
Выход летучих веществ, % масс.	-	57+60	58+64	-	70+74	-
Коксовый остаток, % масс.	85*	-	-	25+40	-	25+35
Вязкость при 140 °С, Па с, не более	2,5±0,5	-	-	-	-	-
Групповой химсостав, % масс.						
γ-фракция (мальтены)	-	-	-	50+55	76+66	-
β-фракция (асфальтены)	-	-	-	20+25	22+30	-
α ₂ - фракция (карбены)	-	-	-	18+22	-	-
α ₁ - фракция (карбонды)	<4	-	-	0+2	-	-
α - фракция (карбены + карбонды)	>25	>22+25	>17+22	-	2+4	-
Содержание, % масс., не более						
серы**	1	-	-	-	-	-
зола	0,3	-	-	0,5	0,5	0,5
влаги	4	-	-	0,5	0,5	0,5

* По методике ВАМИ ;

** Содержание серы в брикетных связующих для плавки чугуна в вагранках – 2,5 %, а для плавки руд цветных металлов – не ограничивается.

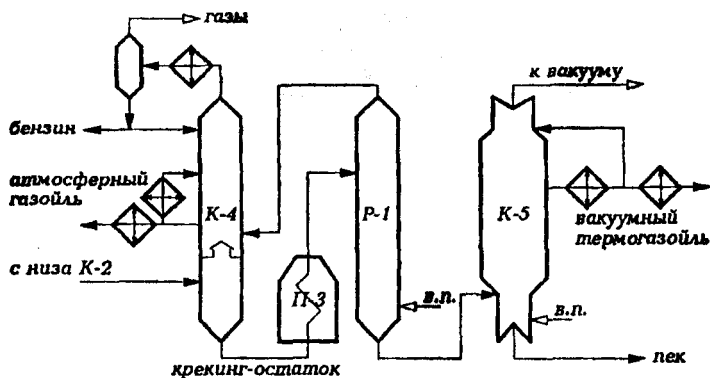


Рис. 7.6. Принципиальная схема узла пекования совмещенной установки термического крекинга гудрона и пекования крекинг-остатка

Ниже приводятся данные по выходу продуктов пекования из гудрона*, % масс.:

газы	8,5
бензин	15,0
суммарный газойль	40,0
пек	36,5

7.3.6. Установки пиролиза нефтяного сырья

Назначением процессов пиролиза, получивших в современной мировой нефтехимии исключительно широкое распространение, является производство низших олефинов, преимущественно этилена, являющихся ценным сырьем (мономером) для синтеза важнейших нефтехимических продуктов.

Процесс пиролиза в зависимости от целевого назначения может быть направлен на максимальный выход этилена (этиленовые установки), пропилена или бутиленов и бутадиена. Наряду с газом в процессе образуется некоторое количество жидкого продукта, содержащего значительные количества моноциклических (бензол, толуол,

* Данные И.Р. Хайрутдинова и А.Ф. Ишкильдина.

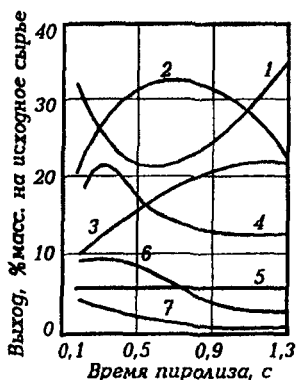


Рис. 7.7. Кинетика образования основных продуктов пиролиза фракции 85–120°C при 810°C и атмосферном давлении: 1 – жидкие продукты (C₅ и выше); 2 – этилен; 3 – метан; 4 – пропилен; 5 – этан; 6 – бутадиен; 7 – бутен (данные Р.З. Магарилы)

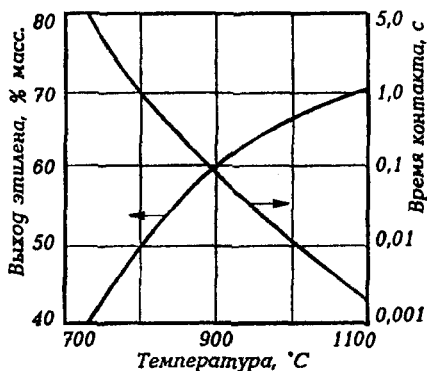


Рис. 7.8. Максимальный выход этилена при пиролизе этана в интервале 730–1100 °C

ксилолы и др.) и полициклических (нафталин, антрацен и др.) ароматических углеводородов.

Получаемый при пиролизе этилен используется для производства оксида этилена, этилового спирта, полимеров (полиэтилена), стирола, пластмасс и др.

Пропилен является исходным мономером для производства полипропилена, акрилонитрила и бутадиена.

Основные направления использования жидких продуктов пиролиза – получение бензола и других ароматических углеводородов, нефтеполимерных смол, как компонент автобензинов, котельных топлив, сырье для производства технического углерода, пеков, высококачественных коксов и др.

Сырьем в процессах пиролиза служат газообразные и жидкие углеводороды: газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга и реже керосино-газойлевые фракции.

От сырья и технологического режима пиролиза зависят выходы продуктов. Наибольший выход этилена получается при пиролизе

этана. По мере утяжеления сырья выход этилена снижается и увеличивается выход жидких продуктов – смолы пиролиза (табл.7.8).

Из технологических параметров на выход низших олефинов наибольшее влияние оказывают температура, время контакта и парциальное давление углеводородов в реакционной зоне.

При данной температуре пиролиза с увеличением времени контакта (τ) концентрация олефина в пиролизе (следовательно, и его выход) растет, достигает максимального значения при $\tau_{\text{опт}}$, затем падает (рис.7.7). С повышением температуры величина максимума выхода олефина растет, и этот максимум достигается при меньших значениях $\tau_{\text{опт}}$ (рис.7.8). Причем для каждого индивидуального олефина имеется свой оптимальный режим пиролиза, обеспечивающий максимум его выхода (этиленовый, пропиленовый или бутиленовые режимы пиролиза).

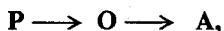
Увеличению выхода олефинов способствует также снижение парциального давления сырья в реакционной зоне путем разбавления его водяным паром или, что более эффективно, водородом (см. табл.7.8).

Таблица 7.8

Выход продуктов пиролиза нефтяных фракций при 820–850 °С и времени контакта, при котором достигается максимальный выход этилена (данные Р.З. Магарила)

Температура пиролиза, °С	Фракция, °С	Групповой состав, %			$\tau_{\text{опт}}$, С	Выход, % масс. на сырье						
		алканы	цикланы	арены		СН ₄	С ₂ Н ₄	С ₂ Н ₆	С ₃ Н ₆	С ₄ Н ₆	С ₃ и >	углерод
820	30+60	100	0	0	0,5	26	41	6	11	3	8	0,05
820	60+85	85,1	11,6	3,3	0,5	19	35	6	18	5	15	0,12
820	85+120	46,1	46,2	7,7	0,55	16	33	6	15	7	22	0,3
820	120+150	39,7	46,6	13,7	0,6	15	31	6	15	следы	31	0,6
820	150+200	11,8	66,8	21,4	0,8	13	32	5	13	3	33	0,77
Деароматизированные фракции												
820	60+85	88	12	0	0,5	26	38	6	9	5	14	0,1
820	85+120	50	50	0	0,5	23	36	6	13	3	18	0,2
820	120+150	46	54	0	0,5	19	35	6	13	4	22	0,38
820	150+200	15	85	0	0,5	16	35	6	19	2	19	0,46
Пиролиз с разбавлением водяным паром при мольном соотношении разбавитель/сырье 7:1												
850	100+180	65	20	15	0,13	16,4	42,4	3,1	19,5	9,9	35,3	0,14
Пиролиз с разбавлением водородом при мольном соотношении разбавитель/сырье 6,8:1												
850	110+180	65	20	15	0,11	23	45,1	7	15,4	4,6	29,1	0,04

Как известно из химической кинетики, наличие экстремума в кинетической кривой «концентрация – время контакта» свидетельствует о протекании в данном процессе последовательных реакций. Газофазный высокотемпературный пиролиз можно рассматривать как химический процесс, в котором протекают (используя метод объединения химических групповых компонентов) следующие последовательные реакции:



где P – парафиновые углеводороды сырья (дающие максимальный выход олефинов);

O – олефины (в частности, этилен), являющиеся основными продуктами первичных реакций крекинга сырья;

A – ароматические углеводороды – продукты вторичных реакций синтеза из олефинов (сначала через диеновый синтез, затем дегидроконденсацией моноароматики с образованием полициклических углеводородов).

Если формально принять первый порядок как для первичных, так и для вторичных реакций, то процесс пиролиза углеводородного сырья можно качественно описать кинетическими уравнениями типа, приведенными в табл. 7.3.

Как показали кинетические исследования, энергия активации (следовательно и температурный коэффициент скорости реакции) в реакциях крекинга значительно больше, чем в реакциях уплотнения. Применительно к последовательным реакциям пиролиза это означает, что с повышением температуры должно расти отношение скоростей образования олефинов в первичных реакциях крекинга и образования жидких ароматизированных продуктов по вторичным реакциям уплотнения. Отсюда следует вывод о том, что пиролиз углеводородного сырья с максимальным выходом целевого олефина следует проводить при технически возможных высоких температурах и оптимальном времени контакта. Необходимо однако иметь в виду, что при чрезмерно высоких температурах пиролиза увеличивается выход таких нежелательных продуктов глубокого дегидрирования сырья, как ацетилен и пироуглерод.

Как видно из табл. 7.8, разбавление сырья пиролиза водяным паром и особенно водородом приводит не только к увеличению выхода этилена, но и, что исключительно важно, эффективно замедля-

ет скорость вторичных реакций синтеза, приводящих к образованию пироуглерода. Этот факт легко объясняется, если допустить, что вторичные реакции синтеза имеют кинетический порядок реакции выше единицы (например, как бимолекулярные реакции – второй порядок). Водород в условиях пиролиза является не только разбавителем, но и гидрирующим компонентом, тормозящим образование тяжелых продуктов конденсации, в том числе пироуглерода.

Промышленное оформление процесса. На современных высокопроизводительных этиленовых установках (ЭП-300 и ЭП-450 производительностью соответственно 300 и 450 тыс. т этилена в год) применяют мощные пиролизные печи, специально сконструированные для условий интенсивного высокотемпературного нагрева (до 870–920 °С) с временем пребывания сырья в реакционных змеевиках в пределах 0,01–0,1 с. Они характеризуются вертикальным расположением труб радиантных змеевиков в виде однорядного экрана с двухсторонним облучением панельными горелками беспламенного горения (или с факельными горелками с настильным пламенем). Проход по трубам радиантного змеевика организован в виде нескольких (от 4 до 12) параллельных потоков (секций). Каждая секция состоит из нескольких жаропрочных труб (от 3 до 12) длиной от 6 до 16 м и диаметром 75–150 мм. Мощность одной пиролизной печи достигает до 50 тыс. т этилена в год. Схема одной из современных пиролизных печей представлена на рис. 7.9.

Следующий по значимости аппарат пиролиза – закалочный аппарат, предназначенный для осуществления быстрого охлаждения продуктов процесса. Ранее для этой цели применяли закалочные аппараты, в которых быстрое охлаждение достигалось за счет впрыскивания водного конденсата. На современных пиролизных установках применяют закалочно-испарительные аппараты (ЗИА), представ-

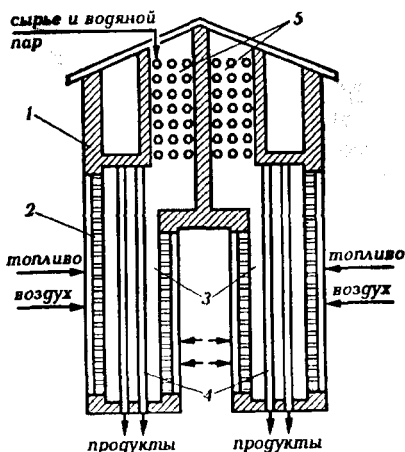


Рис. 7.9. Схема печи пиролиза : 1 – корпус; 2 – панельные горелки; 3 – радиантные камеры; 4 – вертикальные трубы; 5 – конвекционная камера

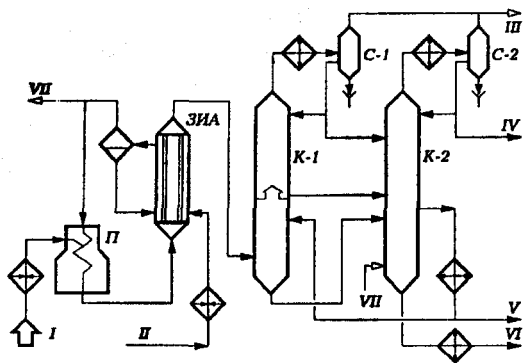


Рис. 7.10. Принципиальная схема установки пиролиза бензина : I – сырье; II – конденсат; III – газы пиролиза; IV – бензиновая фракция (н.к. – 150 °С); V – легкая смола; VI – тяжелая смола; VII – водяной пар

ляющие собой газотрубные котлы-утилизаторы. В результате высокой линейной скорости продуктов пиролиза, движущихся по трубам, предотвращается оседание твердых частиц на их стенках, увеличивается коэффициент теплопередачи и достигается быстрое (за 0,015–0,03 с) охлаждение до 350–400 °С. За счет этого тепла

из водяного конденсата, поступающего в ЗИА, генерируется пар высокого давления (11–13 МПа), который отделяется в паросборнике, перегревается до 450 °С в одной из секций пиролизной печи и затем используется для привода турбокомпрессоров.

Принципиальная технологическая схема установки пиролиза ЭГТ-300 приведена на рис.7.10. Сырьем установки служит фракция 62 – 180°С прямогонного бензина и фракция 62–140 °С бензина-рафината каталитического риформинга. Предусмотрен также пиролиз этана и пропана, получаемых в процессе и с заводских ГФУ.

Бензин после нагрева в теплообменниках подается в девять параллельно работающих трубчатых печей (на схеме показана одна), а этан-пропановая фракция подается в десятую печь. На выходе из камеры конвекции в сырье вводится водяной пар в количестве 50 % масс. по бензину и 30 % масс. по этан-пропану. Температура на выходе из змеевиков печей 810 – 840 °С, продолжительность реакции 0,3 – 0,6 с. Продукты пиролиза далее поступают в трубы закалочных аппаратов ЗИА. Охлажденные до 400 °С пиропродукты затем направляются в низ промывочной колонны К-1, где при контакте с охлажденным квенчингом (фракцией 150 – 250 °С) охлаждаются до 180 °С и отмываются от твердых частиц углерода. Тяжелый конденсат с низа К-1 подается на ректификацию в колонну К-2.

Газы и пары, поднимающиеся из нижней части К-1, проходят полуглухую тарелку и подвергаются ректификации на верхних тарелках колонны. Конденсат с аккумулятора К-1 подается также в колонну К-2. Выходящий с верха колонны К-1 пирогаз с парами легких фракций пироконденсата охлаждается в водяном холодильнике до 30 °С и поступает в газосепаратор С-1. Легкий конденсат подается на орошение верха К-1 и на ректификацию в К-2. Выводимый с верха С-1 пирогаз подается на моноэтаноламиновую очистку и далее на ГФУ.

Из К-2 выводятся с установки пиробензин (фракция н.к. – 150 °С), легкая смола (150–250 °С) и тяжелая смола (> 250 °С). Часть легкой смолы циркулирует в качестве квенчинга через колонну К-1.

Материальный баланс установки ЭП-300, % масс.

Продукты	
Водород-метановая фракция	17,7
Этилен	25,5
Пропилен	16,2
Пропан	1,0
Бутан-бутилены	12,2
Фракция н.к. – 150 °С	19,9
150–250 °С	1,5
Остаток > 250 °С	3,3
Потери	2,7

7.3.7. Производство технического углерода

Технический углерод – сажа – является, в отличие от нефтяного кокса и пироуглерода, особой дисперсной формой углерода, получаемого при более высокотемпературном, по сравнению с коксованием и пиролизом, термолизе углеводородного сырья (1200 – 2000 °С). Основными наиболее крупнотоннажными потребителями сажи являются шинная и резино-техническая промышленности (более 90 % от всего объема производства саж). Сажа находит применение также в производствах пластмасс, в электротехнической, лакокрасочной, полиграфической и ряде других отраслей промышленности.

В качестве сырья используют наиболее широко нефтяной термогазойль (см. § 7.3.1), а также антраценовое масло, хризеновую фракцию и пековый дистиллят – продукты коксохимии. Некоторые марки саж получают из газового сырья. Жидкое сажевое сырье представляет собой углеводородные фракции, выкипающие при температуре выше 200 °С и содержащие значительное количество ароматических углеводородов (60 – 90 % масс.).

Наиболее важным показателем качества саж является дисперсность, используемая при их маркировке. Дисперсными принято называть материалы, состоящие из весьма малых частиц коллоидных (10–1000 Å) или близких к ним размеров. Размеры сажевых частиц лежат в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч Å, то есть в пределах размеров коллоидных частиц, поэтому сажу иногда называют «коллоидным углеродом». Более дисперсным материалам соответствуют меньший диаметр частиц и более высокие значения удельной поверхности (S). Из частиц сажи формируются агломераты – рыхлые цепные образования разветвленной структуры (подобные снегу). Линейные размеры агломератов сажи могут достигать нескольких микрон (0,2 – 0,8 мкм). По строению агломератов и плотности упаковки в них частиц судят о структурности сажи. В производственных условиях ее оценивают по маслосемкости – масляному числу (чем оно больше, тем выше структурность, размеры и рыхлость агломератов сажи).

Принятая в нашей стране маркировка саж основана на способе их производства, виде используемого сырья и величине удельной поверхности. Первая буква марки саж указывает на способ производства: П – печная, Т – термическая, Д – диффузионная; следующая буква означает сырье: М – жидкое (масло), Г – газовое; цифры указывают величину удельной поверхности. Например, сажа марки ПМ-100 означает, что она получена печным способом из жидкого сырья, имеет удельную поверхность 100 м²/г.

По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин сажи делятся на активные ($S > 65$ м²/г), полуактивные ($S = 30–50$ м²/г) и малоактивные ($S < 25$ м²/г).

Наиболее массовые марки саж, применяемые при изготовлении шин и резинотехнических изделий – печные сажи, получаемые из термогазойля, следующих марок: ПМ-30; ПМ-50; ПМ-75 и ПМ-100.

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

Образование сажи происходит при температурах более 1200°C. Выход сажи возрастает с увеличением температуры термоллиза и парциального давления углеводорода. Различные углеводороды в разной степени склонны к образованию сажи. Наиболее высокий выход с высокой дисперсностью обеспечивают высокоароматизированные дистиллятные виды сырья с высокой плотностью и высоким индексом корреляции.

Единой теории и общепринятых представлений о механизме сажеобразования до настоящего времени нет. Большинство исследователей считает, что этот процесс имеет радикальную природу. Первичным актом сажеобразования считается образование радикала-зародыша. При его взаимодействии с молекулами исходного сырья могут образоваться новые радикалы, но в отличие от обычного цепного радикального процесса молекулярная масса радикала-зародыша сажевой частицы растет. По мере роста активность укрупненных радикалов уменьшается и в некоторый момент радикал-зародыш теряет свойства радикала, приобретает свойства физической поверхности и превращается в минимально возможную сажевую дисперсную частицу.

Для неароматических углеводородов образованию сажи всегда предшествует образование ацетилена. Предполагают, что в этом случае зародыши сажевых частиц из него и образуются.

В процессе сажеобразования лимитирующей стадией является образование радикалов-зародышей, энергия активации которых высока: для аренов она составляет 460 – 500 кДж/моль, для ацетилена – 710 – 750 кДж/моль.

Принципиальная технологическая схема печной активной сажи представлена на рис.7. 11. Основной аппарат процесса – циклонный реактор, в котором осуществляют следующие три процесса:

- сгорание топлива (или части сырья) и создание требуемой температуры;
- разложение сырья с образованием сажи;
- охлаждение сажегазовой смеси с предотвращением побочных процессов.

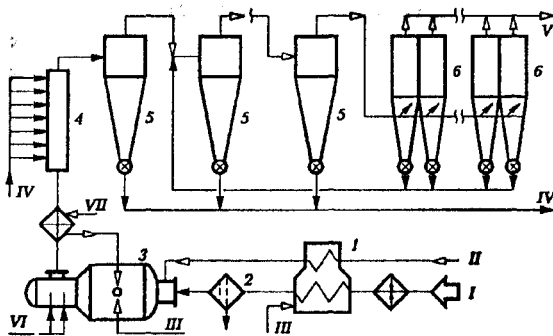


Рис. 7.11. Принципиальная технологическая схема производства активной печной сажи: 1—печь беспламенного горения; 2 — фильтр тонкой очистки сырья; 3 — циклонный реактор; 4 — холодильник-ороситель; 5 — циклоны; 6 — рукавные фильтры для улавливания сажи; I — сырье; II — воздух высокого давления; III — топливо; IV — сажа; V — отходящие газы; VI — химочищенная вода; VII — воздух низкого давления

лонного реактора 3. На технологическом потоке установлено восемь реакторов мощностью 500 кг/ч по сырью, из которых 5 — 7 работают, остальные находятся в ремонте или резерве. Иногда устанавливают 3 реактора повышенной производительности (до 1500 кг/ч сырья): два в работе, один в резерве. В реактор подается сырье под давлением 0,8 МПа, сжатый воздух высокого давления (ВВД) для распыления сырья под давлением 0,5 — 0,7 МПа, который подогревается в подогревателе 1. Для поддержания в реакторе рабочей температуры в него подаются топливо и воздух низкого давления (ВНД), нагретый до 300 — 400 °С в воздухоподогревателе. Процесс в реакторе протекает при температуре 1250—1550 °С в зависимости от марки сажи и длится сотые доли секунды. Для прекращения реакции в определенную точку реактора впрыскивается химочищенная вода. Охлажденная до 650 — 700 °С сажегазовая смесь поступает из реактора в воздухоподогреватель, затем в холодильник-ороситель 4. Сначала охлажденная водой до 280 °С сажегазовая смесь направляется в систему улавливания сажи, состоящую из последовательно установленных (четырех) циклонов 5 и восьмисекционного рукавного фильтра 6. Сажа, уловленная в циклонах, направляется на гранулирование. Газы из фильтров подаются на установку дожига. Выход сажи, в зависимости от качества используемого сырья, изменяется в пределах 42 — 60 % масс. на сырье.

Осушенное и подогретое в теплообменниках до 100—120 °С сырье проходит через змеевик беспламенного подогревателя 1, где нагревается до 270—320 °С, и затем через фильтры тонкой очистки сырья 2 для удаления кокса, образующегося при нагревании сырья в печи. Подогретое и очищенное сырье направляется к сырьевым форсункам цик-

7.3.8. Производство нефтяных битумов

Нефтяные битумы представляют собой жидкие, полутвердые или твердые нефтепродукты, состоящие из асфальтенов, смол и масел (мальтенов): асфальтены придают твердость и высокую температуру размягчения; смолы повышают цементирующие свойства и эластичность; масла являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы, набухают асфальтены.

Области применения нефтяных битумов, их марки и требования к их качеству приведены в § 4.6.1.

Битумы характеризуются следующими показателями: твердостью (пенетрацией), температурой размягчения, растяжимостью в нить (дуктильностью), температурой хрупкости, адгезией, температурой вспышки, реологическими свойствами и др.

Пенетрация характеризует глубину проникания в битумы стандартной иглы при определенных условиях (при 25 °С, нагрузке 1000 Н, прилагаемой в течение 5 с). Она составляет (40–60)х 0,1 мм.

Температура размягчения, определяемая по методу «кольцо в шар» (КиШ), колеблется от 25 до 150 °С.

Растяжимость (дуктильность) битума характеризуется расстоянием, на которое его образец можно вытянуть при определенных условиях в нить до разрыва.

Температура хрупкости – это температура, при которой пленка битума, нанесенная на стальную пластинку, дает трещину при изгибе этой пластинки (от – 2 до –30 °С). Чем ниже эта температура, тем выше качество битума. Окисленные битумы имеют меньшую температуру хрупкости, чем остаточные битумы той же пенетрации.

Вязкость битумов наиболее полно характеризует их консистенцию при различных температурах применения. При максимальной температуре применения вязкость должна быть как можно выше.

Адгезию (прилипание) оценивают по степени покрытия битумом поверхности частиц щебня или гравия после обработки образца в кипящей воде. Адгезионная способность битума зависит от его химического состава: в присутствии парафина она снижается, поэтому его содержание ограничивается (не более 5 %). С повышением молекулярной массы асфальтенов, входящих в состав битума, адгезионные его свойства улучшаются.

Для производства нефтяных битумов используют следующие три основных способа:

1. Концентрирование ТНО путем их перегонки под вакуумом (остаточные битумы).
2. Окисление кислородом воздуха различных ТНО (окисленные битумы).
3. Компаундирование остаточных и окисленных битумов и различных ТНО (компаундированные битумы).

Битумы вырабатываются в основном из тяжелых нефтяных остатков: гудронов, мазутов тяжелых нефтей, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков и др. Оптимальным сырьем для производства битумов являются остатки из асфальто-смолистых нефтей нафтенового или нафтено-ароматического основания. Чем выше в нефти отношение асфальтенов к смолам и ниже содержание твердых парафинов, тем лучше качество получаемых из них битумов и проще технология их производства. Нефти, из остатков которых вырабатывают битумы, должны быть хорошо обессолены. Наличие сернистых и других гетеросоединений в сырье не ухудшает товарных свойств битумов.

При окислении ТНО часть масел превращается в смолы, часть смол переходит в асфальтены. В результате количество смол практически остается неизменным, а отношение А/С и (А+С)/М приближается к оптимальным значениям. Наибольшее распространение получило производство окисленных битумов.

Технология окисления битумного сырья. Основными факторами процесса окисления (точнее, окислительной дегидроконденсации) являются температура, расход воздуха и давление. Чем выше температура окисления, тем быстрее протекает процесс. Но при слишком высокой температуре ускоряются реакции образования карбенов и карбоидов, что недопустимо. Чем больше вводится в зону воздуха, тем меньше времени требуется для окисления (то есть кислород является инициатором процесса). При слишком большой подаче воздуха температура в реакционной зоне может подняться выше допустимой. Так как реакция окисления экзотермическая, то изменением расхода воздуха можно регулировать температуру процесса.

С повышением давления в зоне реакции процесс окисления интенсифицируется и качество окисленных битумов улучшается благодаря конденсации части масляных паров. В частности, повышается пенетрация битума при одинаковой температуре его размягчения. Обычно давление колеблется от 0,3 до 0,8 МПа.

Основным аппаратом установок непрерывного действия для производства битума является либо трубчатый реактор, либо окислительная колонна. Окислительные колонны предпочтительны для производства дорожных битумов, трубчатые реакторы – в производстве строительных битумов. Отдельные установки в своем составе имеют оба аппарата. Ниже, на рис. 7.12, представлена принципиальная технологическая схема битумной установки (одного блока) с реакторами обоих типов.

Если исходное сырье поступает из резервуаров, то для его нагрева на установке имеются теплообменники и трубчатая печь 1. Если же оно поступает в горячем виде непосредственно с АВТ, тогда сырье вводят в реакторы, минуя теплообменники и печи. В реактор колонного типа 6 вводят непрерывно сырье (с температурой 140 – 200 °С), сжатый воздух и битум-рециркулят. На верх колонны для регулирования температурного режима и для понижения концентрации кислорода подают водяной пар и воду. Окисление сырья в колонне осуществляется в барботажном режиме при температуре 240 – 270 °С.

Поток сырья, направляемый в реакторы змеевикового типа, сначала поступает с температурой 260 – 270 °С в смеситель 2, где смешивается со сжа-

тым воздухом и битумом-рециркулятом, затем в змеевиковый реактор 3. Процесс окисления сырья кислородом воздуха начинается в смесителе 2 в пенном режиме и продолжается в змеевике реактора 3. Для съема тепла экзотермической реакции окисления в межтрубное пространство реактора 3 вентилято-

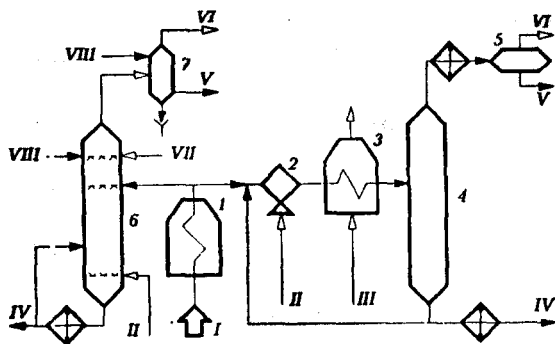


Рис. 7.12. Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа: 1 – печь; 2 – смеситель; 3 – змеевиковый реактор; 4 – испаритель; 5 – сепаратор; 6 – окислительная колонна; 7 – сепаратор смешения; I – сырье; II – сжатый компрессором воздух; III – воздух на охлаждение змеевикового реактора; IV – битум; V – черный соляр; VI – газы в печь; VII – водяной пар; VIII – вода

ром подается воздух. Смесь продуктов окисления из реактора 3 поступает в испаритель 4, в котором газы отделяются от жидкости. Отработанный воздух, газообразные продукты окисления, пары нефтепродуктов и воды направляются через конденсаторы-холодильники (воздушного охлаждения) в сепаратор 5. С верха сепаратора несконденсировавшиеся газы и пары направляются в печи дожига. Конденсат, так называемый «черный соляр», используется как компонент котельного топлива. Целевой продукт установки – битум – после охлаждения направляется в приемники – битумораздаточники. Выход дорожных окисленных битумов на сырье составляет около 98 % масс., а строительных – 94 – 96 % масс.

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

На некоторых НПЗ эксплуатируются установки, в которых применено последовательное комбинирование реакторов: сырье сначала окисляется в реакторе колонного типа, затем частично окисленный битум доокисляется в реакторе змеевикового типа.

7.3.9. Установка непрерывного коксования в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса (термоконтактного коксования)

В отличие от замедленного коксования термоконтактное коксование (ТКК) является непрерывным, высокопроизводительным, технологически более универсальным процессом, позволяющим перерабатывать исключительно разнообразные нефтяные остатки, такие, как мазуты, гудроны, асфальты, природные битумы (даже угольные суспензии) с плотностью 0,94–1,2 г/см³ и коксуемостью 7 – 50 % масс. Целевым назначением процесса ТКК является получение из нефтяных остатков дистиллятных продуктов, направляемых на последующую каталитическую переработку в высококачественные моторные топлива.

Порошкообразный кокс ТКК является по сравнению с коксом ЗК побочным, малоценным продуктом, не пригодным для изготовления анодных и графитированных изделий, что является существенным недостатком, ограничивающим более широкое распространение этого процесса в мировой нефтепереработке.

Процесс ТКК был разработан в послевоенные годы (1947–1954 гг.) одновременно в США (фирмой «Стандарт Ойл Девелопмент» под названием «Флюидкокинг») и бывшем СССР (МИНХ и ГП, ВНИИ НП и АзНИИ). В настоящее время в эксплуатации на НПЗ США, Канады, Японии, Мексики, Венесуэлы и Голландии находятся около 20 установок «Флюидкокинг». Разработан проект отечественной промышленной установки ТКК, однако этот процесс до сих пор не внедрен на НПЗ нашей страны.

Установка ТКК состоит из реакторного блока и блока разделения газообразных и жидких продуктов коксования. Реакторный блок установки ТКК (рис. 7.13) включает в себя реактор 1 с парциальным конденсатором 2 (скруббером), коксонагреватель 3 с сепаратором-холодильником 4. Сырье, нагретое до 260–360 °С, вводят через систему форсунок в псевдооживленный слой частиц кокса (диаметром 40–1000 мкм), непрерывно циркулирующего между реактором и коксонагревателем, выполняющего функции теплоносителя и контакта, на поверхности которого отлагается образующийся кокс. Форсунки размещаются по окружности и высоте слоя в несколько ярусов, на крупных установках их число достигает 100. Температура псевдооживленного слоя в реакторе 500–560 °С. При этой температуре даже очень тяжелое сырье имеет низкую вязкость и благодаря интенсивному перемешиванию равномерно покрывает поверхность микросферического кокса. Физического тепла нагретых в коксонагревателе коксовых частиц достаточно для испарения части сырья и осуществления эндотермических реакций крекинга остального сырья, остающегося в виде жидкой пленки на коксовых микросферах. Летучие продукты реакций коксования удаляются, оставляя на поверхности коксовых частиц тонкий, всего в несколько микрон слой кокса. Цикличность процесса коксообразования и выжиг части кокса обуславливает образование порошкообразного кокса слоистой структуры с низкой пористостью и высокой плотностью.

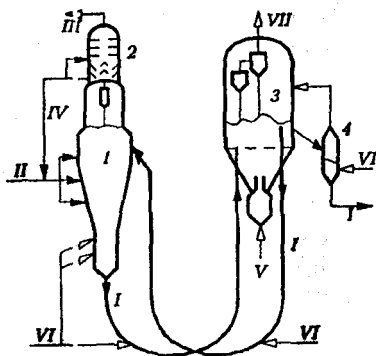


Рис. 7.13. Принципиальная технологическая схема установки ТКК: 1 – реактор; 2 – парциальный конденсатор; 3 – коксонагреватель; 4 – сепаратор; I – порошкообразный кокс; II – сырье; III – парообразные продукты реакции; IV – рециркулянт; V – воздух; VI – водяной пар; VII – дымовые газы

Пары и газы продуктов коксования, покидающие псевдоожиженный слой, проходят через циклонные сепараторы, где улавливается основная часть коксовой пыли, и поступают в скруббер-парциальный конденсатор 2. На верх скруббера в качестве орошения подается охлажденный тяжелый газойль. За счет контакта паров продукта с рециркулятом конденсируются наиболее тяжелые компоненты паров и улавливается коксовая пыль, не задержанная в циклонах, которые в виде шлама возвращаются в реактор. Продукты ТКК далее разделяют на газ, бензиновую фракцию (н.к. – 160 °С или н.к. – 220 °С), легкий газойль (с температурой конца кипения 350–370 °С) и тяжелый газойль (с концом кипения 500–565 °С).

Коксовый теплоноситель выводят через нижнюю отпарную секцию реактора, оборудованную 7–10 рядами отбойных элементов, обеспечивающих равномерное распределение и улучшающих контактирование потоков водяного пара, подаваемого на отпарку, и выводимого кокса. Водяной пар одновременно выполняет функцию псевдоожижающего агента. Транспорт кокса из реактора в коксонагреватель и обратно осуществляют также подачей водяного пара в соответствующие коксопроводы.

Нагрев кокса до заданной температуры (600–620 °С) осуществляется в коксонагревателе 3 за счет теплоты сгорания части кокса. Дымовые газы, покидающие псевдоожиженный слой, проходят двухступенчатые циклоны, где от них отделяется и возвращается в слой коксовая пыль, затем поступают в котел-утилизатор (на схеме не показан). Поскольку количество сжигаемого кокса меньше вновь образуемого, то избыток его в виде фракции более крупных частиц непрерывно выводят из системы через сепаратор-холодильник 4, где менее крупные частицы возвращаются в коксонагреватель.

На основании экспериментальных исследований ТКК нефтяных остатков коксуемостью 12–47 % получены (Д.М. Соскиндем) следующие зависимости выхода продуктов (y_i) от коксуемости сырья К (при получении тяжелого газойля с к.к. 500 °С):

кокс	$y_1 = 0,81 + 1,11K,$
газ (до C ₄)	$y_2 = 12,61 + 0,02K,$
бензин (C ₅ –160 °С)	$y_3 = 16,65 - 0,21K,$
легкий газойль (160–350 °С)	$y_4 = 22,93 - 0,17K.$

По качеству газы и дистиллятные фракции процесса ТКК близки аналогичным продуктам замедленного коксования. Жидкие продукты ТКК, содержащие значительное количество непредельных соединений, ароматических углеводородов, серы и азота, обычно подвергают гидрогенизационной обработке на установках гидроочистки со стационарным слоем катализатора. Во многих случаях такую обработку осуществляют в смеси с прямогонными фракциями, полученными на том же НПЗ. Бензины ТКК часто в смеси с газойлем используют как сырье каталитического крекинга (тритинг-процесс). Тяжелый газойль после гидроочистки, как правило, направляют вместе с прямогонным вакуумным газойлем на каталитический крекинг.

Кокс ТКК может использоваться как энергетическое топливо или подвергаться газификации с получением низкокалорийного топливного газа или технологических газов (водорода или смеси водорода и оксида углерода). В последние годы за рубежом получают применение процессы ТКК, совмещенные с газификацией (парокислородовоздушной) порошкообразного кокса, получившие название «Флексикокинг».

Вопросы

1. Перечислите типы термических процессов в современной нефтепереработке и их назначения.
2. Как рассчитывают равновесие химических реакций?
3. Какова зависимость термостабильности углеводов от их молекулярной массы и давления?
4. Сформулируйте правило Ле-Шателье.
5. Какова температурная зависимость константы равновесия для эндо- и экзотермической реакций?
6. Объясните влияние давления для реакций, протекающих с изменением объема.
7. Влияет ли давление на равновесие реакций изомеризации и циклизации?
8. Как влияют давление и температура на равновесие следующих реакций: 1) дегидрирования; 2) гидрирования; 3) гидрокрекинга; 4) дегидроциклизации; 5) поликонденсации; 6) пиролиза; 7) синтеза Фишера-Тропша?
9. Как влияет катализатор на равновесие химических реакций?

10. Какова зависимость энергии разрыва С-С, С-Н и С-S связей от их местоположения, структуры и молекулярной массы углеводов?
11. Что за наука химическая кинетика? Дайте классификацию химических реакций.
12. Дайте определение для сложности реакций. Приведите пример составления стехиометрических уравнений для сложных реакций.
13. Дайте определение понятиям концентрация веществ и степень превращения для сложных реакций, протекающих с изменением объема.
14. Какова взаимосвязь между концентрацией и степенью превращения для сложных реакций?
15. Дайте определение для скорости сложных реакций, приведите формулы ее расчета применительно к проточным реакторам и реакторам идеального перемешивания.
16. Напишите кинетические уравнения химических реакций в соответствии с законом действующих масс.
17. Напишите кинетические уравнения зависимости константы скорости реакций от температуры.
18. Можете ли Вы вывести формальное кинетическое уравнение для простых и сложных реакций?
19. Приведите график зависимости концентраций реагирующих веществ для простых и сложных реакций.
20. По какому механизму протекают реакции термоллиза нефтяного сырья?
21. Укажите свойства и основные типы реакций радикалов.
22. Дайте определение для цепных реакций. Составьте систему радикально-цепных реакций применительно к пиролизу нормального пентана.
23. Сможете ли вывести кинетическое уравнение для цепных реакций пиролиза этана?
24. Укажите основные закономерности по химизму газофазного термоллиза различных классов углеводов.
25. Дайте краткую характеристику сырью термодеструктивных процессов.
26. Укажите основные закономерности жидкофазного термоллиза нефтяных остатков.
27. Каково влияние качества сырья на процесс термоллиза нефтяных остатков?
28. Как влияют температура и давление на процесс термоллиза нефтяных остатков?

29. Каковы целевое назначение термокрекинга дистиллятного сырья (ТК ДС) и требования к термогазойлю?

30. Приведите принципиальную технологическую схему процесса ТК ДС и укажите технологические параметры в аппаратах.

31. Каковы целевое назначение и разновидности процесса висбрекинга.

32. Приведите принципиальную технологическую схему установки висбрекинга гудрона, ее режимные параметры и материальный баланс.

33. Каковы целевое назначение, разновидности установок замедленного коксования (УЗК) и области применения нефтяных коксов?

34. Приведите принципиальную технологическую схему УЗК, ее режимные параметры и материальный баланс.

35. Укажите особенности технологии производства игольчатого кокса.

36. Укажите области и технологию применения нефтяных пеков и основные требования к их качеству.

37. Каково целевое назначение и сырье процессов пиролиза?

38. Объясните влияние технологических параметров пиролиза на выход олефинов.

39. Приведите принципиальную технологическую схему установки пиролиза, ее режимные параметры и материальный баланс.

40. Каковы требования к качеству термогазойля и техническому углероду (саже)? Перечислите марки саж.

41. Приведите принципиальную технологическую схему производства активной сажи, его технологические параметры и материальный баланс.

42. Дайте краткую характеристику качеству нефтяных битумов. Перечислите способы их производства.

43. Приведите принципиальную технологическую схему битумной установки, ее технологический режим и материальный баланс.

44. Каковы целевое назначение, достоинства и недостатки процессов термоконтактного коксования нефтяных остатков (ТКК)? Приведите принципиальную технологическую схему реакторного блока установки ТКК. Что за процесс «Флексикокинг»?

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗОВ

8.1. Общие сведения о катализе и катализаторах

Катализ (этот термин впервые был предложен шведским химиком Берцелиусом в 1855 г.) является исключительно эффективным методом осуществления в промышленности химических превращений. В настоящее время до 90 % всей химической продукции мира изготавливается каталитическим путем. От развития катализа в значительной степени зависит технический прогресс химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности.

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

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

Важной особенностью катализа является сохранение катализатором своего состава в результате промежуточных химических вза-

имодействий с реагирующими веществами. Катализатор не расходуется в процессе катализа и не значится в стехиометрическом уравнении суммарной каталитической реакции. Это означает, что катализ не связан с изменением свободной энергии катализатора и, следовательно, катализатор не может влиять на термодинамическое равновесие химических реакций. Вблизи состояния равновесия катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции. При удалении от состояния равновесия это условие может и не выполняться.

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

Следующей важной особенностью катализа является специфичность действия катализатора. Нельзя рассматривать каталитическую активность как универсальное свойство катализатора. Многие катализаторы проявляют каталитическую активность в отношении одной или узкой группы реакций. Для каждой реакции целесообразно использовать свой наиболее активный и селективный катализатор.

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

По природе промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ и катализатора катализ принято подразделять на следующие 3 класса: 1) гомолитический катализ, когда химическое взаимодействие протекает по гомолитическому механизму; 2) гетеролитический катализ – в случае гетеролитической природы промежуточного взаимодействия; 3) бифункциональный (сложный) катализ, включающий оба типа химического взаимодействия.

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

должен обладать активный катализатор. Так, при гомолитическом катализе разрыв электронных пар в реагирующем веществе обычно требует большой затраты энергии. Для того, чтобы тепловой эффект, а следовательно, и энергия активации этой стадии не были бы слишком большими, одновременно с разрывом электронных пар должно протекать и образование новых электронных пар с участием неспаренных электронов катализатора.

По гомолитическому, преимущественно так называемому электронному катализу протекают реакции окислительно-восстановительного типа (такой катализ поэтому часто называют окислительно-восстановительным): гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза гетероорганических соединений нефти, окисления и восстановления в производстве элементарной серы, паровой конверсии углеводородов в производстве водорода, гидрировании окиси углерода до метана и др.

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

Гетеролитический, или так называемый ионный катализ, имеет место в каталитических реакциях крекинга, изомеризации, циклизации, алкилирования, деалкилирования, полимеризации углеводородов, дегидратации спиртов, гидратации олефинов, гидролиза и многих других химических и нефтехимических процессах.

К катализаторам ионных реакций относятся жидкие и твердые кислоты и основания (по этому признаку гетеролитический катализ часто называют кислотно-основным): H_2SO_4 , HF, HCl, H_3PO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , $AlCl_3$, BF_3 , SbF_3 , окислы алюминия, циркония, алюмосиликаты, цеолиты, ионообменные смолы, щелочи и др.

В техническом катализе (например, в процессах каталитического риформинга и гидрокрекинга) нашли широкое применение бифункциональные катализаторы, состоящие из носителя кислотного типа (окись алюминия, алюмосиликаты, промотированные галоидами, цеолитом и др.) с нанесенным на него металлом – катализатором гомолитических реакций (Pt, Pd, Co, Ni, Mo и др.).

Гетерогенные катализаторы. Под термином «гетерогенный катализатор» подразумевают обычно твердый катализатор, нашедший

преимущественное применение в каталитических процессах химической технологии.

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям технологии каталитического процесса, основные из которых следующие: 1) высокая каталитическая активность; 2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции; 3) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию; 4) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том или ином методе регенерации; 5) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора; 6) оптимальные форма и геометрические размеры, обуславливающие гидродинамические характеристики реактора; 7) небольшие экономические затраты на производство катализатора. Обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава и способа получения катализатора.

Активность катализатора определяется удельной скоростью данной каталитической реакции, то есть количеством продукта, образующегося в единицу времени на единицу объема катализатора или реактора.

В подавляющем большинстве случаев в присутствии данного катализатора, помимо основной реакции, протекает еще ряд побочных параллельных или последовательных реакций. Доля прореагировавших исходных веществ с образованием целевых продуктов характеризует селективность катализатора. Она зависит не только от природы катализатора, но и от параметров каталитического процесса, поэтому ее следует относить к определенным условиям проведения реакции. Селективность зависит также от термодинамического равновесия. В нефтепереработке иногда селективность условно выражают как отношение выходов целевого и побочного продуктов, например, как бензин/газ, бензин/кокс или бензин/газ + кокс.

Стабильность является одним из важнейших показателей качества катализатора, характеризующая его способность сохранять свою активность во времени. От нее зависят стабильность работы установок, продолжительность их межремонтного пробега, технологическое оформление, расход катализатора, материальные и экономические затраты, вопросы охраны окружающей среды и технико-экономические показатели процесса и др.

В процессе длительной эксплуатации катализаторы с определенной интенсивностью претерпевают физико-химические изменения, приводящие к снижению или потере их каталитической активности (иногда селективности), то есть катализаторы подвергаются физической и химической дезактивации.

Физическая дезактивация (спекание) катализатора происходит под воздействием высокой температуры (в некоторых каталитических процессах) и водяного пара и при его транспортировке и циркуляции. Этот процесс сопровождается снижением удельной поверхности как носителя (матрицы) катализатора, так и активного компонента (в результате рекристаллизации – коалесценции нанесенного металла с потерей дисперсности).

Химическая дезактивация катализатора обуславливается:

- 1) отравлением его активных центров содержащимися в сырье некоторыми примесями, называемыми ядом (например, сернистыми соединениями в случае алюмоплатиновых катализаторов реформинга);
- 2) блокировкой его активных центров углистыми отложениями (коксом) или металлоорганическими соединениями, содержащимися в нефтяном сырье.

В зависимости от того, восстанавливается или не восстанавливается каталитическая активность после регенерации катализатора, различают соответственно обратимую и необратимую дезактивации. Однако даже в случае обратимой дезактивации катализатор в конечном счете «стареет» и приходится выгружать его из реактора.

Гетерогенные катализаторы редко применяются в виде индивидуальных веществ и, как правило, содержат носитель и различные добавки, получившие название модификаторов. Цели их введения разнообразны: повышение активности катализатора (промоторы), его избирательности и стабильности, улучшение механических и структурных свойств. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соответственно активную фазу и пористую структуру поверхности катализатора.

В смешанных катализаторах, где компоненты находятся в соизмеримых количествах (например, в алюмокобальт- или алюмоникельмолибденовых катализаторах процессов гидроочистки нефтяного сырья) могут образоваться новые, более активные соединения, их твердый раствор в основном компоненте или же многофазные системы, обладающие специфическим каталитическим действием. Так, Со или Ni в отдельности обладают высокой де- и гидрирующей ак-

тивностью, но исключительно чувствительны к отравляющему действию сернистых соединений. Мо в отношении этой реакции малоактивен, но обладает большим сродством к сернистым соединениям. Катализаторы, в которых одновременно присутствуют Мо и Со или Ni в оптимальных соотношениях, весьма эффективны в реакциях гидрогенолиза сернистых и других гетероорганических соединений нефтяного сырья.

Не менее важна роль носителей гетерогенных катализаторов, особенно в случае дорогостоящих металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni, Co, Ag). Подбором носителя достигаются требуемые пористая структура, удельная поверхность, механическая прочность и термостойкость. В качестве носителей используют окиси алюминия, алюмосиликаты, окиси хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур и другие природные и синтетические материалы. На роль носителей бифункциональных катализаторов указывалось выше.

Как особый класс представляют цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы крекинга нефтяного сырья, в которых главную роль играют кристаллические цеолиты, имеющие каркасную структуру с относительно большими сотообразными полостями, которые сообщаются окнами малых размеров так, что все полости связаны между собой. В 1 г цеолита имеется около 10^{20} полостей и 800 м^2 поверхности, способной к ионному обмену на металлы. Цеолиты диспергируются в аморфной матрице, которая выполняет роль носителя с крупными порами, и при крекинге способствуют первичному распаду высокомолекулярного нефтяного сырья и тем самым готовят сырье для последующих вторичных реакций на цеолите.

Большое внимание на качество катализатора оказывает способ его получения. Поскольку каталитическая реакция протекает на поверхности, целесообразно получить катализатор с максимально развитой поверхностью с большим количеством пор. Для разных реакций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также их комбинации. Не менее важны форма и размер зерен катализатора – от этого зависят удельная производительность, гидравлическое сопротивление слоя катализатора и конструкция реакционных аппаратов (со стационарным, движущимся или псевдооживленным слоем катализатора). Кроме того, сама активность единицы поверхности катализатора зависит не только от его химического состава, но и от способа его приготовления.

Теории гетерогенного катализа. В настоящее время еще нет единой и общепризнанной теории катализа. В разное время исследователями ряда стран предлагались взаимно дополняющие друг друга частные теории, базирующиеся на различных физико-химических аспектах каталитического действия*. Их можно подразделить на 2 группы:

- 1) теории, утверждающие преобладающую роль в катализе физических, прежде всего, адсорбционных свойств катализатора;
- 2) теории, базирующиеся на химическом подходе к сущности каталитического действия.

К первой группе можно отнести так называемые теории адсорбционного катализа со следующими видами адсорбции:

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

Ко второй группе можно отнести:

- ранние теории промежуточного химического соединения (Д.И. Менделеев, П. Сабатье, Н.Д. Зелинский, В.Н. Ипатьев);
- электронную теорию катализа (Ф.Ф. Волькенштейн);
- принцип энергетического соответствия мультиплетной теории А.А. Баландина;
- современную физико-химическую теорию гетерогенного катализа Г.К. Борескова.

Надо отметить, что в катализе одинаково важны как физические, так и химические закономерности каталитического действия. Так, без знания химической сущности (то есть «химизма») катализа невозможен научно обоснованный подбор типа и химического состава катализатора. А кинетическое описание каталитической реакции на данном катализаторе невозможно без знания закономерностей физических (точнее, физико-химических) процессов, протекающих на границе раздела фаз, например, адсорбционных (хемосорбционных) процессов.

* Теорию катализа студенты подробно изучают в курсе «Физическая химия».

8.2. Адсорбция и катализ

В гетерогенном катализе на твердом катализаторе промежуточное химическое взаимодействие реагентов с катализатором осуществляется лишь на его доступной для молекул реагирующих веществ так называемой реакционной поверхности посредством адсорбции. Удельная реакционная поверхность гетерогенного катализатора определяется его пористой структурой, то есть количеством, размером и характером распределения пор.

Однако не всякая поверхность твердого тела обладает каталитической активностью. На поверхности одних веществ может происходить лишь физическая адсорбция, а других – хемосорбция с более прочной химической связью. Так, на поверхности активированного угля водород и азот могут адсорбироваться лишь физически, а кислород и при высоких температурах водяной пар подвергаются химической адсорбции и при их десорбции выделяются не O_2 и H_2O , а продукты их хемосорбции в виде CO , CO_2 и H_2 . Это свидетельствует о том, что тип и прочность промежуточной (то есть поверхностной) химической связи обуславливается химическим строением твердого тела, а также средством последнего по отношению к молекулам реагентов.

Адсорбция как физическая, так и химическая обуславливается избыточной свободной энергией поверхности. Если валентные связи между атомами и ионами, расположенными внутри объема твердого тела, взаимно скомпенсированы (насыщены), то таковой компенсированности межмолекулярных сил на его поверхности (как и на поверхности жидкости) не происходит. Кроме того, поверхность твердого тела не является идеально гладкой, а имеет многочисленные ультрамикроскопические выступы и углубления различных форм в зависимости от геометрии кристаллической решетки. Сама кристаллическая решетка также не всегда идеальна и однородна, и на ней имеются различного рода дефекты и примеси. Естественно, степень компенсированности валентных сил на различных участках неоднородной поверхности твердого тела различна и, следовательно, неоднородна адсорбционная активность этой поверхности. Наиболее активные участки (центры) поверхности будут более энергично адсорбировать (хемосорбировать) молекулы реагентов. Отсюда следует вывод о том, что адсорбция (хемосорбция) неоднородна.

Физическая и химическая адсорбции различаются между собой по следующим признакам:

1. Теплоты физической адсорбции всегда малы и близки к теплотам конденсации (10 – 50 кДж/моль). Теплоты же хемосорбции близки к теплотам химических реакций (80 – 400 кДж/моль и более).

2. Физическая адсорбция осуществляется обычно при низких температурах, близких к температуре конденсации адсорбата. Химическая адсорбция может иметь место как при низких, так и гораздо более высоких температурах.

3. Физическая адсорбция протекает практически без энергии активации. Хемосорбция, подобно химической реакции, осуществляется со значительной энергией активации, и с повышением температуры ее скорость возрастает в соответствии с величиной энергии активации по закону Аррениуса.

4. Физическая адсорбция не обладает значительной специфичностью. Благодаря этой особенности она используется для измерения удельной поверхности твердых катализаторов и твердых тел. В противоположность этому хемосорбция, вследствие своей химической природы, очень специфична.

5. Физическая адсорбция всегда обратима, благодаря чему в системе может установиться равновесие адсорбция \rightleftharpoons десорбция. Хемосорбция может быть и необратимой.

6. Физическая адсорбция может привести к образованию полимолекулярного слоя адсорбата. При хемосорбции, за некоторым исключением, всегда образуется монослой сорбированных молекул.

7. Физическая адсорбция всегда экзотермична, в то время как хемосорбция может быть и эндотермической.

8. Под действием яда хемосорбция (и каталитическая реакция) может подавляться полностью, в то время как адсорбция может протекать с заметной скоростью.

Для гетерогенного катализа, протекающего на поверхности твердых катализаторов, имеют значение все формы адсорбции, однако решающая роль в гетерогенном катализе принадлежит хемосорбции: все гетерогенные каталитические процессы начинаются с хемосорбции и заканчиваются практически хемодесорбцией.

Физическая адсорбция, хотя и не играет решающей роли в гетерогенном катализе, тем не менее она полезна как средство для исследования пористой структуры твердых тел. Она удобна для определения удельной поверхности, формы и размеров пор, наличия зак-

рых пор и других деталей геометрического строения пористых катализаторов и носителей, особенно в сочетании с электронной микроскопией и ртутной порометрией.

8.3. Энергетика и химическая природа катализа

В соответствии с современными физико-химическими представлениями о сущности катализа катализатор и реагирующие вещества следует рассматривать как единую каталитическую реакцию систему, в которой химические превращения испытывают не только реагенты под действием катализатора, но и катализатор при взаимодействии с реагентами. В результате такого взаимного воздействия в реакционной системе устанавливается стационарный состав поверхности катализатора, определяющий его каталитическую активность. Отсюда следует, что катализатор – не просто место осуществления реакции, а непосредственный участник химического взаимодействия, и его каталитическая активность обуславливается химической природой катализатора и его химическим сродством к реагентам.

Исходя из основного постулата о химической природе взаимодействия в каталитической реакционной системе, можно сформулировать некоторые важные для предвидения каталитического действия термодинамические и кинетические принципы.

1. Катализатор должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реагирующих веществ (с образованием координационных, ионных или ковалентных связей).

2. Изменение свободной энергии процессов взаимодействия в каталитической реакционной системе должно быть менее отрицательным, чем изменение свободной энергии катализируемой реакции, то есть соединения реагирующих веществ с катализатором должны быть термодинамически менее прочными, чем продукты реакции (если это требование не соблюдается, катализатор быстро выходит из строя, образуя нерегенерируемое прочное химическое соединение).

3. Многостадийный каталитический процесс термодинамически будет наиболее выгодным (вероятным), если изменения свободной энергии на каждой из стадий примерно одинаковы и равны половине изменения теплового эффекта суммарного процесса.

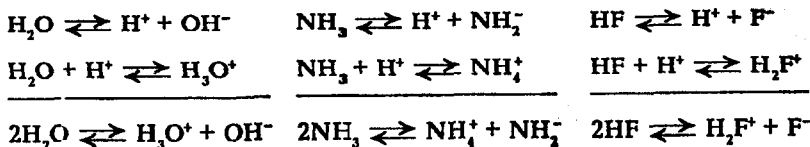
4. В кинетическом отношении каталитическая реакция будет идти с большей скоростью, если в результате промежуточного химического взаимодействия катализатор будет снижать энергию активации химической реакции (или одновременно повышать предэкспонент Аррениуса). Это правило согласуется с принципом компенсации энергии разрывающихся связей в катализе. Оно согласуется также с принципом энергетического соответствия мультиплетной теории А.А. Баландина.

5. Установлена определенная закономерность между специфичностью каталитического действия и типом кристаллической структуры твердых тел. Каталитической активностью ионного и электронного типов обладают твердые тела соответственно с ионной и металлической кристаллической структурой, а также кристаллы промежуточного (ионно-металлического) типа. Молекулярные и ковалентные кристаллы в отношении катализа практически инертны.

Ионный катализ. Катализаторами в ионном (гетеролитическом) катализе являются кислоты и основания. Каталитическая активность кислот и оснований обуславливается способностью их к обмену реагирующей молекулой ионом или парой электронов с образованием промежуточного соединения ионного типа, обладающего высокой реакционной способностью.

Поскольку в настоящее время нет однозначного определения кислот и оснований, рассмотрим вкратце основные положения предложенных теорий кислот и оснований.

В ранних теориях в качестве кислоты принимались вещества, содержащие кислород (кислородная теория Лавуазье) или водород (водородная теория Либиха). В теории электролитической диссоциации Аррениусом дано следующее определение: кислота и основание – вещества, диссоциирующие в водном растворе с образованием соответственно ионов H^+ и OH^- . Эта теория хотя и полностью подтвердилась, но она является частным случаем более общей теории кислот и оснований. По теории кислот и оснований Франклина, получившей название теории сольвосистем, кислотой и основанием являются вещества, дающие в растворе соответственно те положительные или отрицательные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя. Согласно этой теории, и вода, и аммиак, и фтороводород являются кислотами, поскольку:



Согласно протонной теории Бренстеда и Лоури, кислота и основание – вещества (нейтральные молекулы или ионы), являющиеся соответственно донором или акцептором протона, то есть

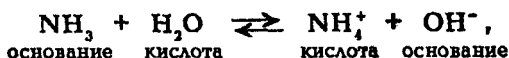
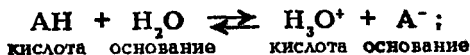


В соответствии с этой теорией кислоты и основания могут быть соответственно трех типов:

- 1) нейтральные (молекулярные) кислоты: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$;
 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$;
 нейтральные (молекулярные) основания: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$;
 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$;
- 2) анионные кислоты: $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$;
 анионные основания: $\text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCl}$;
- 3) катионные кислоты: $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3$;
 $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$;
 катионные основания: $\text{NH}_2\text{NH}_3^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

Протон в растворах обычно соединяется с молекулами растворителя. Вещество проявляет свои кислотные свойства только тогда, когда растворитель является акцептором протонов. Такой растворитель называется протофильным. Если молекулы растворителя не способны ни присоединять, ни отдавать протоны, то растворенное вещество не может проявлять ни кислотных, ни основных свойств. Такой растворитель называется апротонным.

В водных растворах кислот и оснований имеются соответственно по две пары сопряженных кислот и оснований:

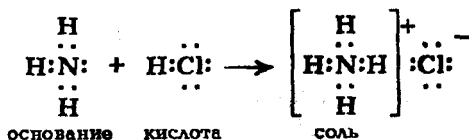


где парами сопряженных кислот и оснований являются в первой реакции АН и А⁻, Н₃О⁺ и Н₂О, а во второй – NH₄⁺ и NH₃, Н₂О и ОН⁻.

Как видно из этих примеров, вода и аммиак могут выступать и как основание, и как кислота. Вещества, способные как отдавать, так и присоединять протон, называются амфипротонными. Кислотами и основаниями могут быть не только молекулы, но и ионы.

Таким образом, в теории Бренстеда–Лоури отличительным признаком кислоты считается наличие в ее молекуле протона. Эта теория не рассматривает проявления кислотного характера веществами, не содержащими водорода, например SnCl₄, BF₃, AlCl₃, ZnCl₂, алюмосиликата, цеолита и др. Недостатки протонной теории устранены и дополнены в электронной теории кислот и оснований Льюиса.

По электронной теории Льюиса, кислотой и основанием являются вещества, являющиеся соответственно акцептором и донором электронных пар. Льюисовские кислоты (L-кислоты) и основания могут не содержать протонов и, следовательно, являются апротонными. Кислотно-основное взаимодействие заключается в образовании донорно-акцепторной связи типа



Большинство катионов являются L-кислотами, а анионов – льюисовскими основаниями. Соли – типичные кислотно-основные комплексы. Как видно, электронная теория Льюиса рассматривает вопрос о кислотах и основаниях более широко, чем другие теории.

В зависимости от природы кислоты и основания кислотно-основной катализ подразделяют на следующие 3 типа:

1) специфический кислотный (или основной) катализ, когда активация реакции осуществляется ионами гидроксония Н₃О⁺ (или ионами гидроксила ОН⁻);

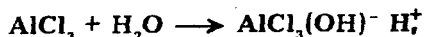
2) общий кислотный (или основной) катализ, когда реакция катализируется кислотой, кроме H_3O^+ (или основанием, кроме OH^-), Бренстеда;

3) электрофильный (или нуклеофильный) катализ под действием кислот (или оснований) Льюиса.

По механизму специфического кислотного катализа протекают реакции гидролиза эфиров, ацеталей, гидратации ненасыщенных альдегидов, а специфического основного катализа – такие, как альдольная конденсация, гидратация альдегидов и др.

В качестве наиболее типичного примера реакций, протекающих по механизму общего кислотного катализа, являются каталитические превращения углеводородов нефти, имеющие место в таких важных в нефтепереработке процессах, как каталитический крекинг, изомеризация и алкилирование.

Апротонные кислоты Льюиса ($AlCl_3$, BF_3 , $ZnCl_2$, SbF_5) катализируют часто те же реакции, что и протонные кислоты Бренстеда, причем активность апротонных кислот иногда выше, чем протонных. Обуславливается это тем, что в водных средах (например, в каталитическом крекинге в присутствии водяного пара) апротонные кислоты превращаются в протонные:



а при совместном присутствии кислот обоих типов происходит усиление кислотности, а следовательно, и каталитической активности в результате образования более сильных протонных бренстедовских кислот (сверхкислот):



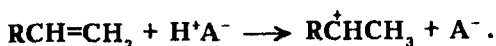
(Наиболее сильной кислотой, известной в настоящее время, является раствор SbF_5 в HF).

При взаимодействии с кислотами углеводороды ведут себя как слабые основания. Из всех классов углеводородов наибольшей основностью обладают алкены, при этом основность изоалкенов выше.

Полициклические арены являются значительно более сильными основаниями по сравнению с моноциклическими. Алканы характеризуются наименее слабой основностью.

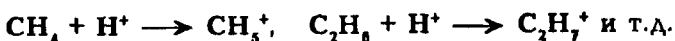
В нефтепереработке принято называть образующиеся при взаимодействии углеводородов с кислотным катализатором первичное (промежуточное) соединение карбений ионом или карбкатионом, а катализ – соответственно карбений ионным.

Карбкатионы наиболее легко образуются при передаче протона от брэнстедского кислотного катализатора к молекуле олефина, который может образоваться при термоллизе углеводородов:



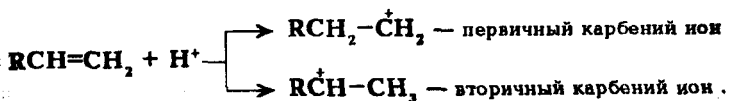
Надо отметить, что протон H^+ (гидрид-ион, гидрид-радикал $H\cdot$) характеризуется исключительно высокой реакционной способностью, что объясняется отсутствием у него электронной оболочки. Гидрид-ион – единственный катион, не имеющий электрона. Диаметр H^+ примерно в 10^4 раз меньше диаметра любого другого катиона.

Карбкатион, образующийся при взаимодействии протона с олефином, называют карбений ионом. Термин «карбоний ион», часто неправильно используемый в литературе, относится к карбкатиону, образующемуся в результате присоединения протона к парафину:



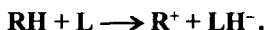
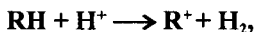
При атаке протоном олефина π -электроны двойной связи используются для образования новой σ -связи между протоном и одним из углеродных атомов, образующим двойную связь, при этом второй углеродный атом углеводорода заряжается положительно. Таким образом, карбений ион является промежуточной структурой между олефином, имеющим π -связь, и парафином, в котором есть только σ -связь.

При взаимодействии олефина с протоном возможно образование двух разных карбений ионов:



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

Образование карбкатиона возможно также непосредственно из алкана путем отщепления гидрид-иона под действием протонного центра или апротонного катализатора:



Карбениевые ионы являются высокоактивными частицами, вступающими во вторичные реакции с углеводородами с исключительно большой скоростью. Активность (константа скорости) карбений ионов на несколько порядков выше активности радикалов.

Основными реакциями карбкатионов, как и радикалов, являются мономолекулярный распад по β -правилу и бимолекулярные реакции замещения и присоединения. Существенное отличие карбкатионов от радикалов – способность первых к изомеризации, что объясняется значительным снижением свободной энергии при переходе от первичного к вторичному и третичному карбкатионам.

Электронный катализ. В электронном (окислительно-восстановительном) катализе ускоряющее действие катализаторов достигается облегчением электронных переходов в гомолитических реакциях за счет свободных электронов переходных металлов.

Переходные металлы являются активными катализаторами в подавляющем большинстве окислительно-восстановительных реакций. Железо, например, является классическим катализатором синтеза аммиака. Кобальт, никель, медь и металлы платиновой группы проявляют высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования, а также окисления. Серебро является практически единственным катализатором парциального окисления (например, этилена до его окиси).

Характерной особенностью переходных металлов является незавершенность их электронных d-оболочек, определяющая их специфические химические (переменная валентность, склонность к комплексообразованию), многие физические (образование кристаллов металлического типа, работа выхода электрона из металла, электропроводимость, магнитные свойства и др.) и каталитические свойства.

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

Наличие свободных валентностей на поверхности электронных катализаторов определяет, прежде всего, их адсорбционные (хемосорбционные) свойства. При этом возможны два различных механизма процесса хемосорбции.

1. Поверхность катализатора обладает меньшим сродством к электрону адсорбирующегося атома или молекулы, как, например, хемосорбция кислорода на металлической поверхности. В этом случае возникает ковалентная связь за счет перехода свободных электронов из металла к кислороду (то есть кислород является окислителем).

2. Поверхность металла обладает большим сродством к электрону, по сравнению со сродством к электрону адсорбирующегося атома. Типичный пример – хемосорбция водорода на металлической поверхности (например, платины). В этом случае происходит переход электрона от адсорбирующейся молекулы в металл (водород является восстановителем).

Следует отметить, что приведенные крайние типы механизма хемосорбции не абсолютны. Возможны другие переходные формы. При определенных условиях одни и те же молекулы могут быть донорами или акцепторами электронов. Или же на поверхности катализатора могут иметь место одновременно оба типа механизма хемосорбции: на одних участках поверхность является донором, а на других – акцептором электронов. В качестве примера можно привести упрощенную схему реакции окисления СО при избытке кислорода на платине (модель Ридиля):

1. $O_2 + 2Pt \rightleftharpoons 2OPt$ (Pt — донор e^-).
2. $OPt + CO \rightleftharpoons COOPt$.
3. $COOPt \rightleftharpoons CO_2 + Pt$ (Pt — акцептор e^-).

Бифункциональный катализ имеет место в других промышленно важных процессах, в которых одни стадии сложной реакции протекают по ионному, а другие — электронному катализу. По такому ионно-электронному катализу осуществляются реакции ароматизации (дегидроциклизации) нормальных алканов и пятичленных нафтенов в процессе каталитического риформинга бензина, реакции деструктивного гидрирования в процессе гидрокрекинга, а также изомеризации C_4 – C_6 алканов.

Естественно, катализаторы бифункционального катализа должны содержать в своем составе одновременно оба типа центров — и металлические (м.ц.), и кислотные (к.ц.). Так, полиметаллический алюмоплатиновый катализатор риформинга представляет собой платину, модифицированную редкоземельными металлами (например, Re), на носителе — окиси алюминия, промотированном кислотой (хлором). В катализаторе гидрокрекинга, например, алюмокобальтмолибденцеолитовом (или алюмоникельмолибденцеолитовом), Co + Mo или Ni + Mo осуществляют гидрирующе-дегидрирующие функции, а цеолит является кислотным компонентом. В качестве примера приведем возможные схемы протекания подобных реакций.

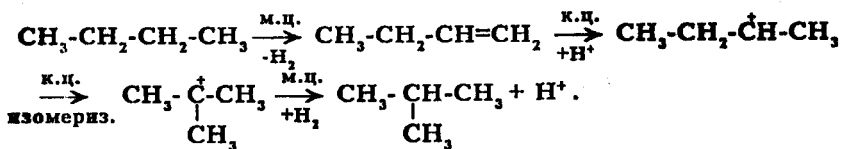
1. Реакция дегидроциклизации нормального гексана:



2. Реакция гидрокрекинга $C_{16}H_{34}$:



3. Реакции изомеризации н-бутана:



8.4. Основы макро- и микрокинетики гетерогенных каталитических реакций

Одной из обязательных стадий гетерогенных каталитических реакций является перенос реагентов к активной поверхности пористого катализатора. Если химическая реакция протекает достаточно быстро, скорость процесса может лимитироваться подводом реагентов из ядра потока к внешней поверхности частицы, а также диффузией реагентов в порах зерна катализатора.

В общем случае каталитическая реакция на твердых пористых катализаторах складывается из следующих стадий.

1. Эффективная внешняя диффузия реагентов из ядра потока к поверхности зерен катализатора (внешняя диффузия).
2. Диффузия реагентов в поры катализатора (внутренняя диффузия).
3. Хемосорбированная адсорбция одного или нескольких компонентов реакционной смеси на поверхности катализатора.
4. Химическая реакция на поверхности катализатора.
5. Десорбция продуктов катализа (и регенерация активного центра катализатора).
6. Диффузия продуктов катализа в порах катализатора.
7. Диффузия продуктов катализа от внешней поверхности катализатора в газовый (жидкостной) поток.

Реальные кинетические закономерности гетерогенного каталитического процесса определяются как истинной кинетикой реакции на активной поверхности, так и условиями массо- и теплопереноса. Их изучение и составляет предмет макрокинетики, или так называемой диффузионной кинетики химических процессов.

Области гетерогенного реагирования. Рассмотрим мономолекулярную необратимую реакцию на однородной поверхности непористого зерна катализатора. Пусть адсорбция (хемосорбция) реагента

та на активной поверхности следует закону Генри, то есть реакция имеет первый порядок по поверхностной концентрации C_s , то есть

$$W_{x.p.} = kC_s \quad (8.1)$$

Скорость массопереноса процесса диффузии пропорциональна градиенту концентрации $C_v - C_s$, где C_v – концентрация реагента в объеме, то есть

$$W_m = \beta_m(C_v - C_s), \quad (8.2)$$

где β_m – коэффициент массопереноса, рассчитываемый как

$$\beta_m = D_m S_n / \delta, \quad (8.3)$$

где D_m – коэффициент молекулярной диффузии; S_n – поверхность катализатора и δ – эффективная толщина (средняя) пограничного слоя, через который осуществляется диффузия.

При установившемся (стационарном) режиме скорость химической реакции принудительно равна скорости массопереноса:

$$\begin{aligned} kC_s &= \beta_m(C_v - C_s), \text{ откуда} \\ C_s &= C_v \beta_m / (K + \beta_m). \end{aligned} \quad (8.4)$$

Подставляя (8.4) в (8.1), будем иметь

$$W_{x.p.} = K \beta_m C_v / (K + \beta_m), \quad (8.5)$$

то есть макроскопическая скорость реакции также следует первому порядку по концентрации реагирующего вещества. Преобразуем (8.5) в вид

$$W_{x.p.} = K_{np} C_v, \quad (8.6)$$

где $K_{np} = K \beta_m / (K + \beta_m)$ или $1/K_{np} = 1/K + 1/\beta_m$. (8.7)

Таким образом, обратная величина приведенной константы скорости равна сумме обратных величин констант скорости и коэффициента массопереноса, то есть сумме кинетических и диффузионных сопротивлений.

а) $K \gg \beta_m$, тогда из (8.7) следует, что $K_{np} \approx \beta_m$, и из (8.4) получим $C_s = C_v \beta_m / K \rightarrow 0$.

Процесс протекает в диффузионной области реагирования;

б) $K \ll b_m$, тогда $K_{пр} = K$ и $C_s = C_v$, то есть концентрация на поверхности равна концентрации реактанта в потоке. Эта область называется чисто кинетической областью реагирования.

Чисто кинетическая и диффузионная области – это предельные области реагирования. Различают еще 2 (иногда 3) промежуточные области: внешнедиффузионную и внутридиффузионную.

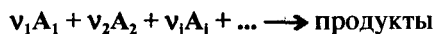
Если константа скорости изменяется от температуры по экспоненциальной зависимости, то коэффициент молекулярной диффузии и, следовательно, β_m изменяется пропорционально в степени 1,5. Поэтому при прочих равных условиях с повышением температуры режим реагирования быстро передвигается от кинетического к диффузионному. В промышленных процессах и особенно в научных кинетических исследованиях необходимо стремиться каталитические реакции проводить в кинетической или близкой к ней области реагирования. При данной температуре режим реагирования может быть приближен к кинетическому уменьшением размера зерен катализатора и увеличением скорости потока газа (или жидкости).

Методы составлений кинетических уравнений (моделей) гетерогенных каталитических реакций. Как правило, многие гетерогенные каталитические реакции (как ионного, так и электронного типов) удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями первого порядка (особенно в области малых заполнений поверхности катализатора). Это, по-видимому, обуславливается тем, что лимитирующей суммарный каталитический процесс стадией является хемосорбция на однородной поверхности катализатора, осуществляемая мономолекулярно. При этом первый кинетический порядок имеет место обычно независимо от того, осуществляется ли хемосорбция по одноцентровому или многоцентровому (в виде мультиплетов, ансамблей и др.) механизмам. Установлено, что большее влияние на кинетический порядок каталитических реакций оказывает неоднородность поверхности. В ряде случаев большая адекватность достигается при использовании кинетических уравнений (моделей), выведенных исходя из представлений неоднородности поверхности (С.З.Рогинский, Я.Б.Зельдович, М.И.Темкин и др.).

В настоящее время разработано и применяется множество методов составления кинетических моделей гетерогенных каталитических реакций, среди которых наибольшей популярностью пользуются следующие: 1) метод, основанный на законе действующих поверхностей; 2) метод стационарных концентраций.

Кинетическая модель, основанная на использовании закона действующих поверхностей. Общая формулировка закона действующих поверхностей была дана Хиншельвудом на основе адсорбционной изотермы Лэнгмюра. В ее основе лежит известное классическое представление о катализе, согласно которому гетерогенные каталитические реакции происходят между хемосорбированными молекулами на поверхности катализатора. Следовательно, величина скорости таковых реакций будет зависеть не только от концентрации реагирующих веществ, как это принято в основе закона действующих масс, но и от доли поверхности, занятой хемосорбированными молекулами реактанта на единице поверхности катализатора.

При выводе изотермы Лэнгмюра принято допущение, что поверхность катализатора является однородной и содержит активные центры, каждый из которых может адсорбировать лишь одну молекулу (адсорбция на однородной поверхности в монослое), и адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой. При этих допущениях скорость поверхностной реакции



запишется следующим образом:

$$W = K \sigma_1^{v_1} \sigma_2^{v_2} \dots = K \prod_{i=1}^m \sigma_i^{v_i}, \quad (8.8)$$

где $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_i$ – доли поверхности, занятые молекулами A_j .

Согласно закону действующих поверхностей, скорость гетерогенной реакции пропорциональна долям поверхности, занятым реагирующими веществами в степенях, равных соответствующим стехиометрическим коэффициентам.

На практике скорость реакции обычно выражается как функция концентраций, а не поверхностных концентраций. Способ перехода от поверхностных концентраций на концентрации реактантов основан на использовании изотермы Лэнгмюра.

Для простоты вывода уравнения рассмотрим сначала идеальную адсорбцию лишь одного вещества. Скорость адсорбции и десорбции:

$$W_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} C_A (1 - \sigma);$$

$$W_{\text{дес}} = K_{\text{дес}} \sigma,$$

где $K_{\text{адс}}$ и $K_{\text{дес}}$ – соответственно константы скорости адсорбции и десорбции; C_A – концентрация адсорбата.

При наступлении адсорбционного равновесия эти скорости равны:

$$K_{\text{адс}} C_A (1 - \sigma) = K_{\text{дес}} \sigma, \text{ откуда}$$

$$\sigma = \frac{b C_A}{1 + b C_A}, \quad (8.9)$$

где $b = K_{\text{адс}}/K_{\text{дес}}$ – константа адсорбционного равновесия.

Уравнение (8.9) называется уравнением изотермы Лэнгмюра. При слабой адсорбции, когда $b \ll 1$, уравнение (8.9) переходит к виду $\sigma = b C_A$, то есть при малых степенях заполнения поверхности адсорбция протекает по закону Генри (область линейной адсорбции).

При сильной адсорбции, когда $b C_A \gg 1$, $\sigma = 1 = \text{const}$. Это равенство соответствует насыщению поверхности.

В общем случае, когда на однородной поверхности обратимо адсорбируется S веществ, уравнение изотермы адсорбции имеет вид

$$\sigma_i = \frac{b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^S b_j C_j}. \quad (8.10)$$

Заменив в уравнении (8.8) σ_i на их выражения по (8.10), получим

$$W = \frac{K^x C_1 C_2 \dots}{(1 + \sum_{j=1}^S b_j C_j)^S}, \quad (8.11)$$

где $K^x = K b_1 b_2 \dots b_S$ – кажущаяся константа скорости гетерогенной каталитической реакции.

Для бимолекулярной поверхностной реакции

$$W = \frac{K^x C_1 C_2}{(1 + b_1 C_1 + b_2 C_2)^2}. \quad (8.11a)$$

Как видно из (8.11) и (8.11а), кинетическое уравнение гетерогенной каталитической реакции отличается от формального уравнения кинетики некаталитической реакции наличием в знаменателе адсорбционного множителя, который обуславливает изменение кажущегося порядка гетерогенной реакции в зависимости от степени заполнения поверхности от 1 до 0.

Рассмотрим пример составления кинетической модели для мономолекулярной каталитической реакции, осуществляемой в реакторе интегрального типа с учетом изменения мольности реакции:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{KC_A}{1+bC_A}.$$

Заменяв C_A через X $C_A = (C_A^0 - x)/(1+\beta x)$, получим

$$K\alpha\tau = \frac{1 + b C_A^0 + (\beta - b)x}{C_A^0 - x} dx,$$

решением которого является

$$K\tau = (1 + \beta C_A^0) \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x} - (\beta - b) x. \quad (8.12)$$

При $\beta=0$

$$K\tau = \ln \frac{C_A^0}{C_A} + b (C_A^0 - C_A). \quad (8.12a)$$

Для мономолекулярной каталитической реакции, проводимой в безградиентном реакторе (например, с псевдоожиженным слоем микросферического катализатора), будет справедливо уравнение

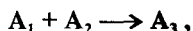
$$K\tau = \frac{1 + b C_A^0 + (\beta - b) x}{C_A^0 - x}. \quad (8.12b)$$

Метод стационарных концентраций. Этот метод впервые был предложен М.Боденштейном и в дальнейшем развит Н.Н.Семеновым

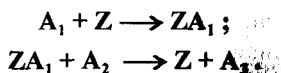
вым. В литературе по химической кинетике он известен как метод стационарных концентраций Боденштейна – Семенова.

В соответствии с этим методом при достижении стационарного состояния скорости образования и расходования промежуточных продуктов реакции равны между собой, то есть в системе устанавливается стационарная концентрация промежуточных веществ.

Рассмотрим этот подход на примере составления кинетической модели для бимолекулярной каталитической реакции



протекающей через следующие стадии:



Пусть поверхность катализатора однородна. Уравнения скоростей для каждой реакции:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= K_1 C_1 \sigma; \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= K_2 C_2 (1 - \sigma). \end{aligned}$$

Условие стационарности системы

$$K_1 C_1 \sigma = K_2 C_2 (1 - \sigma), \text{ откуда } \sigma = K_2 C_2 / (K_1 C_1 + K_2 C_2).$$

Следовательно:

$$W = \frac{dx_1}{d\tau} = \frac{dx_2}{d\tau} = \frac{K_1 K_2 C_1 C_2}{K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (8.13)$$

Изложенную методику можно распространить и на более сложные схемы протекания реакций, а также с учетом неоднородности поверхности.

8.5. Технология процесса каталитического крекинга

8.5.1. Значение и назначение процесса

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля.

Основное целевое назначение каталитического крекинга – производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов – сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метилтретбутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклической ароматики – как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (например, игольчатого).

Процессы каталитического крекинга получили наибольшее развитие в США, где удельный вес их в 1999 г. составил 34,2 % от первичной переработки нефти, причем на некоторых НПЗ этот показатель достигает свыше 50 %. Доля этого процесса на НПЗ других развитых капиталистических стран составляет 10–15 % масс.

Еще в 1919–20-х гг. академиком Н.Д.Зелинским была предложена идея по осуществлению низкотемпературного каталитического крекинга (≈ 200 °С) нефтяного сырья на хлориде алюминия. На основе этих работ была создана и испытана опытная установка по получению бензина. Однако в силу существенных недостатков хлорида алюминия как катализатора (сильная коррозия аппаратуры, большой расход катализатора вследствие образования комплексных соединений с углеводородами, периодичность процесса и др.) эта идея не нашла промышленного внедрения.

Первая промышленная установка по каталитическому крекингу керосино-газойлевых фракций была пущена в США в 1936 г., которая представляла собой периодически регенерируемый процесс со стационарным слоем катализатора из природной глины. В 1940 г.

природная глина была заменена на более активный синтетический гранулированный алюмосиликатный катализатор (установки Гудри). В 1942 г. промышленный процесс каталитического крекинга переводят на непрерывную схему с применением шарикового катализатора, циркулирующего между реактором и регенератором (зарубежные установки термофор, гудрифлоу, гудрезид, отечественные с 1946 г. типа 43-1, 43-102). В последующие годы возникли и нашли широкое промышленное внедрение более совершенные установки каталитического крекинга с кипящим (псевдооживленным) слоем микросферического катализатора (зарубежные установки флюид, модели I, II, III и IV, Ортофлоу, модели А, В и С; отечественные установки типа I-Б, I-А, 43-103, 43-104 и ГК-3).

Решающее значение для дальнейшего усовершенствования и интенсификации установок каталитического крекинга сыграли разработка в 1962 г. и промышленное внедрение цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторов, более высокая активность, селективность и термостабильность которых позволили существенно увеличить выход бензина, а также разработать и внедрить (1971 г.) высокоинтенсивные технологии каталитического крекинга с прямоточным реактором – с восходящим потоком микросферического катализатора в так называемом лифт-реакторе (отечественные установки Г-43-107 и КТ-1, зарубежные типа ЮОП, Р-2-Р, Эйч-Оу-Си и др.).

8.5.2. Сырье каталитического крекинга

В качестве сырья в процессе каталитического крекинга в течение многих десятилетий традиционно использовали вакуумный дистиллят (газойль) широкого фракционного состава (350 – 500 °С). В ряде случаев в сырье крекинга вовлекаются газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др.

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных зарубежных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей с температурой конца кипения 540 – 620 °С. На специально запроектированных установках каталитическому крекингу подвергают остаточное сырье: мазуты и даже гудроны или их смеси с дис-

тиллатным сырьем без или после предварительного облагораживания гидроочисткой, деасфальтизацией или деметализацией.

Всю совокупность показателей, характеризующих качество сырья, по степени влияния на процесс каталитического крекинга условно можно подразделить на следующие 3 группы:

1) показатели, влияющие на выход (то есть на материальный баланс) и качество продуктов крекинга: фракционный и групповой химический состав и содержание гетероорганических соединений;

2) показатели, влияющие на обратимую дезактивацию катализатора, такие, как плотность, коксуемость и содержание серно-кислотных смол;

3) показатели, влияющие на необратимую дезактивацию катализатора: содержание металлов, прежде всего ванадия и никеля.

1. По фракционному составу к сырью процесса предъявляются следующие требования:

– практически полное отсутствие бензино-лигроиновых фракций, поскольку в условиях крекинга они претерпевают незначительные превращения, к тому же нерационально загружают реакционный аппарат и отрицательно влияют на октановое число бензина;

– ограниченное (до 10 %) содержание фракций, выкипающих до 350 °С;

– ограниченная температура конца кипения (500 – 620 °С), что обуславливается концентрированием в высококипящих фракциях коксогенных компонентов сырья (смол и асфальтенов) и гетероорганических соединений и металлов.

Групповой химический состав сырья более значительно влияет на выход и качество продуктов крекинга. В большинстве вакуумных газойлей, направляемых на каталитический крекинг, в зависимости от типа исходной нефти содержание в них групповых компонентов колеблется в довольно широких пределах: парафиновых 15–35 %, нафтеновых 20 – 40 % и ароматических 15–60 %.

Как видно из табл.8.1, наилучшим для каталитического крекинга по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырье с преобладанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина и много тяжелых фракций и кокса. Сернистые и кислородные соединения однотипного по химическому составу сырья не оказывают существенного влияния на материальный баланс каталитического крекинга, но ухудшают

качество продуктов. Однако следует указать, что с увеличением содержания гетероорганических соединений в сырье, как правило, одновременно повышается содержание в нем полициклических углеводородов и смол.

Таблица 8.1

Влияние группового углеводородного состава вакуумного газойля на выход продуктов крекинга (катализатор цеолитсодержащий, температура 538 °С)

Выход продуктов крекинга, % об.	Сырье		
	парафиновое	нафтеновое	ароматическое
Сухой газ ($C_1 - C_2 + H_2$)*	2,6	3,2	3,4
Сжиженный газ $C_3 - C_4$	34,5	27,5	24,3
Бензин $C_5 - 221$ °С	73	70	54,2
Легкий газойль	5	10	20
Тяжелый газойль	2	5	10
Кокс*	4,8	5,4	6,3

* Массовый выход.

2. К компонентам, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относятся полициклические ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и азотистые соединения сырья. Об обратимой дезактивирующей способности сырья можно судить: косвенно по плотности, а количественно – по коксуемости, определяемой по Конрадсону. Как правило, чем выше коксуемость сырья, тем больше выход кокса на катализаторе.

Обычно на установках каталитического крекинга преимущественно перерабатывают типовое сырье (вакуумный газойль 350 – 500 °С) с коксуемостью не более 0,3–0,5 % масс. Если регенератор имеет запас мощности по массе сжигаемого кокса, то может быть использовано сырье с коксуемостью до 2–3 % масс. На специальных установках, предназначенных для крекинга остаточного сырья и имеющих системы отвода тепла из регенератора, допускается коксуемость сырья до 5 % масс.

Обратимыми ядами для алюмосиликатных катализаторов являются азотистые основания: они прочно адсорбируются на кислотных активных центрах и блокируют их. При одинаковых основных свойствах большее дезактивирующее воздействие на катализатор ока-

зывают азотистые соединения большей молекулярной массы. После выжига кокса активность отравленного азотистыми основаниями катализатора полностью восстанавливается. Цеолитсодержащие катализаторы, благодаря молекулярно-ситовым свойствам, отравляются азотом в значительно меньшей степени, чем аморфные алюмосиликатные.

3. Металлоорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относятся к необратимо дезактивирующим компонентам сырья крекинга. Блокируя активные центры катализатора, они отрицательно влияют не только на его активность, но и на селективность. Так, по мере увеличения содержания никеля и ванадия, являющихся, как известно, дегидрирующими металлами, интенсивно возрастает в продуктах крекинга выход водорода и сухих газов, а выход бензина существенно снижается.

На установках каталитического крекинга, на которых не предусмотрены специальные приемы по улавливанию или пассивации отравляющего действия металлов, содержание их в сырье нормируется не более 2 г/т.

Для переработки сырья коксумостью более 10 % масс. и содержанием металлов 10 – 30 г/т и более требуется обязательная его предварительная подготовка.

Подготовка (облагораживание) сырья каталитического крекинга осуществляется с целью снижения содержания металлов и коксогенных компонентов в сырье до такой степени, чтобы его последующая каталитическая переработка была бы более экономична, то есть при умеренных габаритах регенератора и без чрезмерного расхода дорогостоящего катализатора.

Из процессов облагораживания сырья каталитического крекинга в настоящее время широко применяется каталитическая гидроочистка преимущественно вакуумных газойлей и более тяжелого сырья с ограниченным содержанием металлов.

К сырью гидрогенизационных процессов, по сравнению с каталитическим крекингом, не предъявляется столь жестких ограничений по коксумости, поскольку скорости коксообразования в этих процессах несопоставимы. Однако по содержанию металлов к сырью обоих процессов предъявляются практически одинаковые огра-

ничения, поскольку металлы сырья одинаково необратимо дезактивируют как металлические центры, так и кислотные центры катализаторов.

Необходимо отметить следующие достоинства комбинированной каталитической переработки с предварительной гидроочисткой сырья крекинга:

– существенно снижается содержание сернистых и азотистых соединений во всех жидких продуктах каталитического крекинга и содержание оксидов серы в газах регенерации, в результате отпадает необходимость в их облагораживании и снижаются выбросы вредных газов в атмосферу;

– полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья при гидроочистке подвергаются частичному гидрокрекингу с образованием алкилароматических углеводородов с меньшим числом колец, в результате снижается коксообразование в процессе каталитического крекинга;

– существенно снижается содержание металлов в гидроочищенном сырье, что снижает расход катализаторов крекинга;

– при каталитическом крекинге гидроочищенного сырья (табл. 8.2) увеличивается выход целевых (более высокого качества) продуктов и снижается выход газойлей и кокса.

Таблица 8.2

Влияние гидроочистки на материальный баланс каталитического крекинга вакуумных газойлей

Выход продуктов, % масс.	Фр. 350 -500 °С		Фр. 350-580 °С	
	исходная S = 1,6%	гидроочищенная S=0,2%	исходная S=1,7%	гидроочищенная S= 0,32%
Газ до C ₄	18,7	20	21,9	19,5
в т.ч. C ₁ - C ₂	3,4	2,7	5,9	3,1
ΣC ₃	6,1	7	6,8	5,8
ΣC ₄	9,3	10,3	9,2	10,6
БензинC ₅ -195°С	40,1	46,7	38,6	42,9
Легкий газойль (195-270 °С)	5,7	4,5	7,2	12,2
Тяжелый газойль (>270 °С)	28,3	23	24,5	17,9
Кокс и потери	7,2	5,8	7,8	7,5

К недостаткам комбинированной переработки следует отнести увеличение капитальных и эксплуатационных затрат и возможность переработки сырья с ограниченным содержанием металлов.

Некаталитические процессы подготовки сырья к каталитическому крекингу (а также гидрокрекингу) не предъявляют таковых ограничений по содержанию металлов и потому позволяют значительно расширить ресурсы сырья за счет вовлечения остаточных видов сырья, но характеризуются повышенными капитальными и эксплуатационными затратами, что сдерживает их широкое применение в современной нефтепереработке.

Из внедренных в промышленном масштабе в нефтепереработке методов некаталитической подготовки остаточных видов сырья следует отметить процессы сольвентной и термоадсорбционной деасфальтизации и деметаллизации.

Сольвентная деасфальтизация с использованием в качестве растворителей пропана, бутана, пентана или легкого бензина ($C_5 - C_6$) основана на технологии подобной пропановой деасфальтизации гудронов, применяемой в производстве смазочных масел (гл.6). В этих процессах наряду с деасфальтизацией и обессмоливанием достигаются одновременно деметаллизация, а также частичное обессеривание и деазотирование тяжелых нефтяных остатков (ТНО), что существенно облегчает последующую их каталитическую переработку. Как более совершенные и рентабельные можно отметить процессы РОЗЕ (фирмы «Керр-Макти») и Демекс (фирмы «ЮОП»), проводимые при сверхкритических температуре и давлении, что значительно снижает их энергоемкость, а также процесс Добен (деасфальтизация бензином), разработанный сотрудниками БашНИИ НП, в котором использование в качестве растворителя легкой бензиновой фракции позволяет снизить кратность растворитель: ТНО, уменьшить размеры аппаратов, потребление энергии и, следовательно, капитальные и эксплуатационные затраты.

В процессах термоадсорбционной деасфальтизации (ТАД) облагораживание ТНО достигается за счет частичных термодеструктивных превращений углеводородов и гетеросоединений сырья и последующей адсорбции образовавшихся смол, асфальтенов и карбоидов, а также металлов, сернистых и азотистых соединений на поверхности дешевых адсорбентов. В отличие от сольвентной деасфальтизации, в процессах ТАД ТНО не образуется трудноутилизируемого продукта, как асфальтит.

Из внедренных в нефтепереработку промышленных процессов ТАД ТНО следует отметить установку АРТ, а из рекомендованных к внедрению – японские процессы НОТ и ККИ с использованием в качестве адсорбентов дробленой железной руды.

АРТ – процесс ТАД ТНО с высокими коксуюмостью и содержанием металлов, разработан в США и пущен в 1983 г. в эксплуатацию мощностью около 2,5 млн т/год. Процесс осуществляется на установке, аналогичной установке каталитического крекинга с лифт-реактором (рис.8.1).

Реакторный блок установки АРТ состоит из лифт-реактора 1 с бункером-отстойником 2, где при температуре 480 – 590 °С и очень коротком времени контакта асфальтены и гетеросоединения частично крекированного сырья сорбируются на специальном широкопористом микросферическом адсорбенте (арткат) с малыми удельной поверхностью и каталитической активностью; и регенератора 3, в котором выжигается кокс, отлагающийся на адсорбенте. В процессе АРТ удаление металлов достигает свыше 95 %, а серы и азота – 50 – 85 %, при этом реакции крекинга протекают в минимальной степени (адсорбент не обладает крекирующей активностью). Примерный выход (в % об.) продуктов АРТ при ТАД гудрона составляет: газы $C_3 - C_4$ – 3–8; нефтя – 13–17; легкий газойль – 13–17; тяжелый газойль – 53 – 56 и кокс – 7–11 % масс. Смесь легкого и тяжелого газойлей с незначительным содержанием металлов является качественным сырьем каталитического крекинга, где выход бензина достигает более 42 % масс. (табл.8.3).

В случае применения некаталитических процессов облагораживания ТНО возможна трехступенчатая переработка остаточного сырья по схеме: деасфальтизация гудрона (сольвентная или термоадсорбционная) → гидрообессеривание смеси деасфальтизата и вакуумного газойля → каталитический крекинг гидрогенизата.

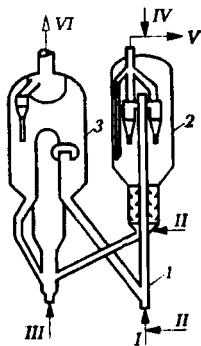


Рис. 8.1. Схема реакторного блока установки АРТ: 1 – лифт-реактор; 2 – бункер-отстойник; 3 – регенератор; I – сырье; II – водяной пар; III – воздух; IV – охладитель; V – продукты ТАД; VI – дымовые газы

Показатели работы различных процессов подготовки остаточного сырья для каталитического крекинга

Показатель	Гидрообес-серивание мазута	Сольвентная деасфальтизация гудрона			ТАД гудрона АРТ
		пропаном	бутаном	Розе	
Выход облагороженного продукта, % масс.	-	45	81	80	71,3
% об.	100,7	-	-	82,8	-
Плотность, г/см ³ : сырья	-	0,969	0,969	1,002	0,953
продукта	-	0,89	0,937	0,995	-
Коксуемость, % масс. : сырья	-	16,4	16,4	20,8	9
продукта	-	1,6	7,1	13	6,9
Содержание Ni+V, г/т : в сырье	41,5	80	80	90,8	102
в продукте	1,5	2,5	14	29	9,5
Содержание серы, % масс. : в сырье	1,5	4	4	4	1,6
в продукте	0,1	2,5	3,5	3,6	0,85

8.5.3. Катализаторы крекинга

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500 – 800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора, должны обладать не только высокими активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие из: 1) матрицы (носителя); 2) активного компонента – цеолита; 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

1. Матрица катализаторов крекинга выполняет функции как носителя – поверхности, на которой затем диспергируют основной

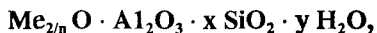
активный компонент – цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекинга высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат 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 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{SiO}_2$ и сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2)$, 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 % масс.

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.

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

Цеолиты (от греческого слова цео – кипящий, литос – камень) представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой следующей общей формулы:



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

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, отличающихся струк-

турой, типом катионов Me, силикатным модулем и числом молекул кристаллизационной воды. Структура цеолитов характеризуется наличием большого числа полостей, соединенных между собой окнами, или микроканалами, размеры которых сравнимы с размерами реагирующих молекул. Обычно полости имеют больший диаметр, чем каналы (или окна). Например, в цеолите типа шабазит имеется $3 \cdot 10^{20}$ полостей диаметром $11,4 \text{ \AA}$, в каждую полость которого может вместиться 24 молекулы воды. Диаметр окон шабазита составляет $4,9 \text{ \AA}$. При нагреве цеолита вода удаляется, и образуется ячеистая структура. Удельная поверхность цеолитов достигает $700 - 1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Обезвоженные цеолиты способны избирательно адсорбировать молекулы различных веществ в зависимости от размеров каналов. Разумеется, если диаметр адсорбируемого вещества больше, чем сечение канала, то оно не может проникнуть во внутренние поры цеолита (ситовой эффект). Так, при диаметре канала (окна) 4 \AA цеолит не может адсорбировать углеводороды нормального строения, диаметр молекул которых равен $\approx 4,9 \text{ \AA}$.

Обычно тип структуры синтетического цеолита обозначают буквами латинского алфавита A, X, Y, ... L и т.д. Перед буквами ставят химическую формулу катиона металла, компенсирующего отрицательный заряд алюминия в алюмосиликате. Например, CaX означает цеолит типа X в кальциевой обменной форме; LaY, ReY – соответственно лантановая и редкоземельная форма цеолита Y.

Принято подразделять цеолиты в зависимости от величины силикатного модуля x на следующие структурные типы:

x	Тип цеолита
$1,8-2,0$	цеолит A
$2,3-3,0$	цеолит X
$3,0-6,0$	цеолит Y
$6,0-7,0$	эрионит (цеолит T)
$8,3-10,7$	морденит
$10-35,0$	цеолит L

За рубежом цеолиты классифицируют иначе: перед буквой, обозначающей тип цеолита, ставят цифру, соответствующую максимальному диаметру молекул (в ангстремах), адсорбируемых данным цеолитом. По этой классификации цеолиту NaA соответствует цеолит 4A, цеолиту CaA – 5A, цеолиту NaX – 13X, цеолиту CaX – 10X и т.д.

Ниже приводим размеры полостей и окон для некоторых синтетических цеолитов:

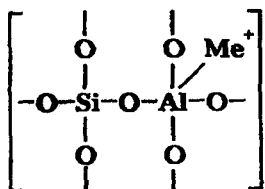
Цеолит	Диаметр, Å	
	полости	окон
<i>LiA</i>	12	4,4
<i>NaA</i>	11-12	4,0
<i>KA</i>	11	3,3
<i>CaA</i>	11	5,0
<i>NaX</i> и <i>NaY</i>	11-13	9,0
<i>CaX</i> и <i>CaY</i>	11-13	8,0
<i>Ca</i> – морденит	7	4,0
<i>H</i> – морденит	7	6,6

Цеолиты типа А, имеющие малые размеры окон (3,3 – 5Å) и небольшой силикатный модуль (1,8 – 2,0), как правило, не используются в каталитических процессах и применяются в качестве адсорбентов. В каталитических процессах, в том числе крекинга нефтяного сырья, наибольшее применение нашли цеолиты типа X и Y – оба аналоги природного фожазита. В последние годы широкое распространение получают высококремнезёмные трубчатые цеолиты L с силикатным модулем более 30 (например, ZSM).

Первичной основой (структурной единицей) кристаллической решетки цеолитов X и Y является тетраэдр, состоящий из четырех анионов кислорода, которые окружены значительно меньшими по размерам ионами кремния или алюминия (рис.8.2,а). 24 тетраэдра образуют вторичную структурную единицу – усеченный октаэдр (кубооктаэдр, который содержит 8 шестиугольных и 6 квадратных поверхностей), так называемую содалитовую клетку (см. рис.8.2,б). На следующей ступени структурирования четыре кубооктаэдра объединяются в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятого при помощи шестиугольных призм, образуя суперклетку (см. рис.8.2,в). В результате объединения множества суперклеток (в фожазите их 8) в регулярную систему формируется элементарная ячейка цеолита (см. рис.8.2,г).

Тетраэдры из оксидов кремния и алюминия расположены так, что цеолиты имеют открытые участки структуры. Это и создает систему пор с высокой удельной поверхностью. Химическую формулу

первичной структурной единицы – тетраэдров кремния и алюминия можно представить в виде:



Тетраэдры с ионами Si^{4+} электрически нейтральны, а тетраэдры с ионами трехвалентного алюминия Al^{3+} имеют заряд минус единица, который нейтрализуется положительным зарядом катиона Me^+ (сначала катионом Na^+ , поскольку синтез чаще ведется в щелочной среде, затем в результате катионного обмена – катионами других металлов, катионом NH_4^+ или протоном H^+).

Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры Бренстеда) и обуславливает кислотные свойства и, следовательно, его каталитическую активность.

Натриевая форма цеолитов каталитически малоактивна и наименее термостабильна. Оба эти показателя существенно улучшают-

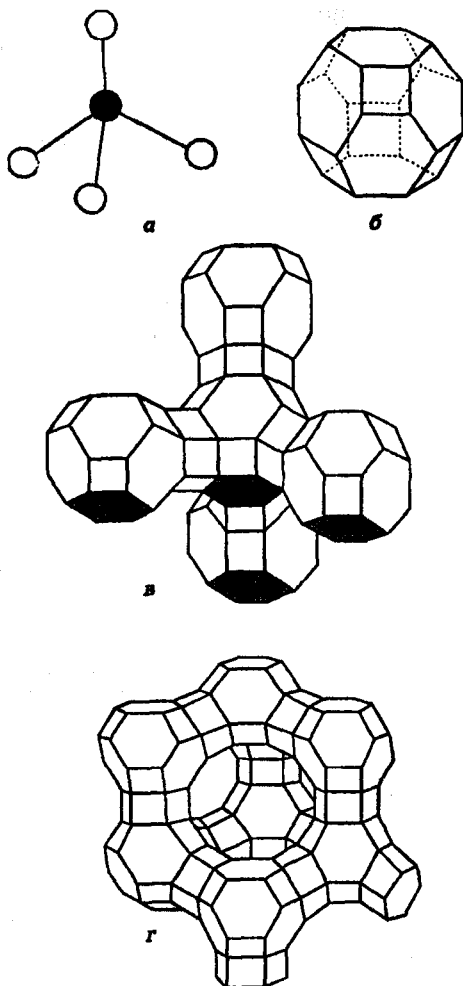
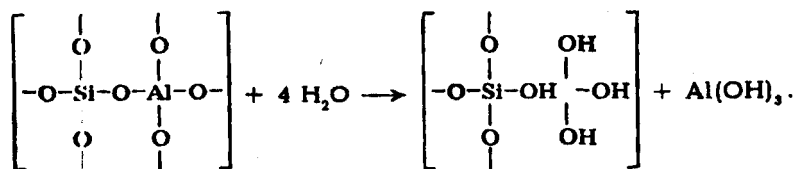


Рис. 8.2. Строение цеолитов типа фожазита: а – тетраэдр; б – содалитовая клетка; в – суперклетка; г – элементарная ячейка

ся при увеличении силикатного модуля цеолитов, а также степени ионного обмена на двухвалентные и особенно на трехвалентные металлы. Среди них более термостабильны цеолиты типа ReY, обладающие к тому же важным свойством – высокой каталитической активностью. Благодаря этим достоинствам цеолиты серии ReY как активный компонент катализаторов крекинга получили исключительно широкое применение в мировой нефтепереработке.

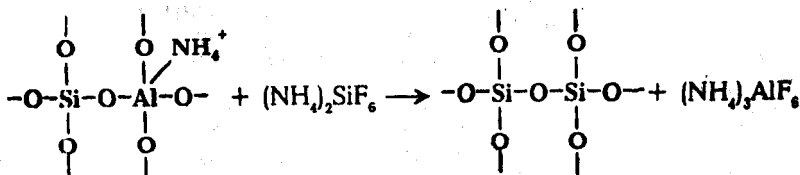
Важным этапом в области дальнейшего совершенствования цеолитных катализаторов крекинга явилась разработка (в 1985 г. фирмой «Юнион карбайд») нового поколения цеолитов, не содержащих редкоземельных элементов – так называемых химически стабилизированных цеолитов.

В условиях воздействия высоких температур и водяного пара цеолиты ReY даже при полном редкоземельном обмене подвергаются частичной деалюминации:



В результате гидродеалюминации в суперклетке образуется пустота, что является причиной постепенного разрушения кристалла цеолита. Гидроксид алюминия, который не выводится из кристалла, а откладывается внутри суперклетки цеолита, обладает, кроме того, нежелательной каталитической активностью (кислотностью Льюиса, ускоряющей реакции образования легких газов и кокса).

Химическая стабилизация цеолитов заключается в низкотемпературной химической обработке их фторосиликатом аммония по реакции



В результате обмена ионов Al на ионы Si образуется более прочный и термостабильный цеолит с повышенным силикатным модулем и кристаллической решеткой без пустот. Еще одно достоинство этого процесса, обозначенного как процесс LZ-210, – это то, что фтороалюминат аммония растворим и полностью выводится из кристаллической решетки цеолита. Цеолиты LZ-210 (торговые марки Альфа, Бета, Эпсилон и Омега) характеризуются повышенной гидротермической стабильностью и селективностью, повышенной стабильностью по отношению к дезактивации металлами, но пониженной активностью в реакциях переноса водорода, что способствует повышению выхода изоолефинов в газах крекинга и октановых чисел бензинов.

Недостатком всех цеолитов является их не очень высокая механическая прочность в чистом виде, и потому они в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно они вводятся в диспергированном виде в матрицу катализаторов в количестве 10–20 % масс.

3. Вспомогательные добавки улучшают или придают некоторые специфические физико-химические и механические свойства цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторов (ЦСК) крекинга. ЦСК без вспомогательных добавок не могут полностью удовлетворять всему комплексу требований, предъявляемых к современным промышленным катализаторам крекинга. Так, матрица и активный компонент – цеолит, входящий в состав ЦСК, обладают только кислотной активностью, в то время как для организации интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих реакции окислительно-восстановительного типа. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК, как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т.д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу.

Ниже приводится перечень наиболее типичных вспомогательных добавок:

а) в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, применяют чаще всего платину, нанесенную в малых концентрациях (< 0,1 % масс.) либо непосредственно на ЦСК, или на окись алюминия с использованием как самосто-

ятельной добавки к ЦСК. Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет значительно повысить полноту и скорость сгорания кокса катализатора и, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание СО над слоем катализатора в регенераторе, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования (из отечественных промоторов окисления можно отметить КО-4, КО -9, Оксипром-1 и Оксипром-2);

б) с целью улучшения качества целевых продуктов в последние годы стали применять октаноповышающие добавки на основе ZSM-5, повышающие октановое число бензинов на 1 – 2 пункта;

в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК в последние годы весьма эффективно применяют технологию каталитического крекинга с подачей в сырье специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное (пассивное) состояние, например, в результате образования соединения типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырье в виде водо- или маслорастворимой добавки. Подача пассиваторов резко снижает выход кокса и водорода, увеличивает выход бензина и производительность установки (в настоящее время пассиваторы применяют на 80 % установок каталитического крекинга остатков в США и около 50 % установок в Западной Европе).

В последние годы внедряется ЦСК с твердой добавкой – ловушкой ванадия и никеля, содержащей оксиды Са, Mg, титанат бария и др., адсорбирующие в 6–10 раз больше металлов, чем сам катализатор;

г) при каталитическом крекинге негидроочищенного сырья образуются (в регенераторе) оксиды серы и азота, отравляющие атмосферу. В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности промышленных процессов исключительно актуальной становится проблема улавливания вредных компонентов газовых выбросов. Если в состав ЦСК ввести твердую добавку MgO или CaO, то такой катализатор становится переносчиком оксидов серы из регенератора в реактор по схеме:

в регенераторе: $MgO + SO_3 \rightarrow MgSO_4$;

в реакторе: $MgSO_4 + 4H_2 \rightarrow MgO + H_2S + 3H_2O$, или
 $2MgSO_4 + CH_4 \rightarrow 2MgO + 2H_2S + CO_2$.

Образующийся сероводород, выводимый из реактора вместе с продуктами крекинга, будет извлекаться затем из газов аминной очисткой;

д) для повышения механической прочности ЦСК в состав аморфной матрицы дополнительно вводят тонкодисперсную окись алюминия (α -форму). Кроме того, для снижения потерь катализатора от испарения и уменьшения коррозии аппаратуры в системах катализатора в циркулирующий катализатор вводят смазывающие порошки из смеси окиси магния, карбоната и фосфата кальция, иногда титаната бария. Эти добавки взаимодействуют при высокой температуре с поверхностью катализатора, в результате чего на ней образуется глянец, способствующий снижению истирания.

Промышленные катализаторы крекинга. На отечественных установках с движущимся слоем шарикового катализатора применялись и продолжают пока применяться шариковые катализаторы АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар-2 и Цеокар-4 (все с РЗЭ La_2O_3). Из микросферических ЦСК применение находят: КМЦР-2 (2 % La_2O_3), МЦ-5 и РСГ-6Ц (по 4 % La_2O_3), КМЦР-4 (с промотором дожига) и др. Из зарубежных ЦСК более известны следующие марки катализаторов: Дюрабед (5, 6, 8, 9), Супер (Д, экстра Д), МZ (1–7), СВZ (1–4), Октакэт-11, Резидкэт (20, 30) и другие.

Мировое производство катализаторов крекинга в настоящее время составляет около 400 тыс. т в год. По объему производства наиболее крупными катализаторными фабриками владеют фирмы «Грейс Дэвисон» (США, Германия – 43%), «Энгельгард» (США, Нидерланды – 27%) и «Акзо Нобель» (США, Нидерланды, Бразилия – 26%).

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

В последние годы было разработано и широко внедряется новое исключительно эффективное поколение так называемых катализаторов крекинга «без связующего» фирмы «Энгельгард» (например, марки DSP-840). По этой технологии синтез цеолита осуществляется непосредственно в порах носителя без использования связующе-

го компонента. Характерная особенность этих катализаторов – весьма высокая их насыпная масса (0,92–0,96 г/мл), что обеспечивает высокую эффективную работу циклонов, устойчивое и стабильное псевдооживление, устойчивую регулируемую скорость циркуляции и перенос большого количества тепла из регенератора в реактор. Надо отметить также следующие достоинства катализаторов фирмы «Энгельгард»:

Состав бензина, полученного при крекинге газойля на алюмосиликатном (АСК) и цеолитсодержащем (ЦСК) катализаторах

Состав бензина, % масс.	Катализатор	
	АС	ЦС (ReX)
Парафиновые	8,7	21,0
Олефины	43,7	19,3
Нафеновые	10,4	14,6
Ароматические	37,3	45,0



Рис. 8.3. Сравнение распределения химических компонентов в продуктах крекинга газойля на алюмосиликатном и цеолитном катализаторах

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

На рис. 8.3 и в табл.8.4 представлены сравнительные данные по качеству продуктов крекинга, в том числе бензина, полученных при крекинге газойля на алюмосиликатном и цеолитном катализаторах (при одинаковой конверсии).

8.5.4. Механизм и химизм каталитического крекинга

Из изложенных выше закономерностей катализа и анализа физико-химических свойств катализаторов и сырья крекинга можно констатировать, что:

– химические превращения крекируемого сырья осуществляют- ся по карбений ионному механизму посредством хемосорбции моле- кул углеводородов к поверхности катализатора, состоящего из сла- боактивной крупнопористой матрицы из алюмосиликата и из активного компонента – цеолита;

– оба участника каталитической реакционной системы характе- ризуются неоднородностью по реакционной способности: неоднород- ность поверхности катализатора обуславливается наличием катали- тических центров различной силы кислотности, следовательно, ак- тивности, а сырье крекинга неоднородно по молекулярной массе и химическому составу;

– каждый акт хемосорбции осуществляется обменом протоном между катализатором и реактантом, причем нет принципиальной разницы между протонами, отщепляемыми из цеолита или из алю- мосиликата. Процесс хемосорбции может начаться с отрыва прото- на на одних центрах и закончиться с возвратом протона на другие центры катализатора. Следовательно, в каталитическом химическом процессе может иметь место миграция хемосорбированных молекул по поверхности катализатора;

– каталитический процесс может осуществляться посредством точечной или мультиплетной (особенно реакции скелетной изомер- изации) хемосорбции;

– более вероятно, что за один акт хемосорбции химическая реак- ция не завершается с образованием конечного продукта: она осуще- ствляется многостадийно, то есть по цепному механизму, через об- разование и последующие превращения промежуточных веществ;

– поскольку поверхность цеолитов, имеющих поры малых раз- меров, недоступна для диффузии крупных молекул исходного сы- рья, первичные химические реакции, например, крекинга или деал- килирования, должны протекать преимущественно на поверхности матрицы катализатора.

Химические превращения углеводородов крекируемого сырья, протекающие по карбений ионному цепному механизму на поверх- ности ЦСК, можно представить в целом в следующей последователь- ности.

1. Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалки- лирования (распад по С–С-связи) высокомолекулярных молекул ис- ходного сырья с образованием низкомолекулярных (н.м.) углево- дородов:

1) крекинг парафинов с образованием н.м. парафина и олефина:



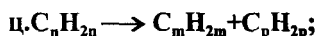
2) крекинг олефинов с образованием н.м. олефинов:



3) деалкилирование алкилароматических углеводородов:

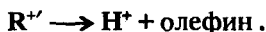
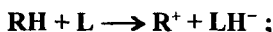


4) крекинг нафтенов с образованием олефинов:

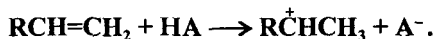


где $n = m + p$.

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



2. Вторичные бимолекулярные реакции углеводородов на поверхности цеолита с участием карбений ионов, образующихся преимущественно присоединением протона к олефину (иницирование цепи):



Различие по реакционной способности образующихся карбокатионов обуславливает вероятные направления превращений и степень участия их в дальнейших реакциях. Установлено, что стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду: $CH_3 < \overset{+}{C}_2H_5 < \overset{+}{\text{первичный}} < \overset{+}{\text{вторичный}} < \overset{+}{\text{третичный}}$.

Третичный карбениевый ион является самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изопарафиновых углеводородов, особенно изобутана, при каталитическом крекинге.

Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад С-С-связи, перенос гидрид-иона (H-перенос), изомеризация, циклизация, дециклизация, деалкилирование, алкилирование, полимеризация, поликонденсация и др.

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

Распад С-С-связи карбений иона является одной из наиболее важных целевых реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных топливных фракций и C_3-C_4 углеводородов в газах каталитического крекинга. Для этой реакции применимы следующие правила:

а) легче всего разрывается С-С-связь, находящаяся в β -положении по отношению к атому углерода, несущему заряд (правило β -распада);

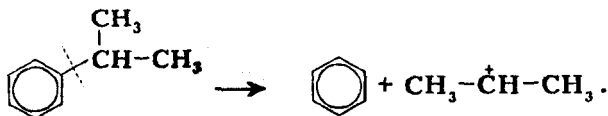
б) образующиеся олефины содержат двойную связь у первого углеродного атома;

в) из нескольких возможных вариантов более вероятен β -распад карбений иона с образованием олефина с меньшей длиной цепи:



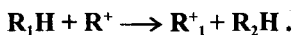
Продукт первичного β -распада – карбений ион $\text{R}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ – может снова крекироваться до образования более стабильных карбкатионов или углеводородов (после отдачи протона или присоединения электрона);

г) более выгодным для алкилароматических или алкилнафтеновых углеводородов является отрыв всей алкильной группы:



Поскольку образование $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$ и $\overset{+}{\text{C}}_2\text{H}_5$ требует высоких энергетических затрат, цепной распад карбокатионов прерывается до образования карбениевых ионов с числом углеродных атомов 3 – 5.

Перенос гидрид-иона (Н-перенос) можно проиллюстрировать следующим образом:



Установлено, что лучшими гидридными донорами являются нафтены, полициклические нафтены или нафтенно-ароматические углеводороды, изоалканы и даже олефины. Энергетически более выгоден отрыв гидрид-иона от третичного, затем вторичного и менее выгоден от первичного углеродного атома. Нафтеновые, алкилароматические и изопарафиновые углеводороды часто содержат третичные атомы углерода и поэтому интенсивно участвуют в реакциях Н-переноса. Активными акцепторами гидрид-ионов являются наименее стабильные высокореакционноспособные карбений ионы или углеводороды, содержащие несколько π -связей, например, диолефины. Именно Н-перенос обуславливает повышенный выход топливных фракций и химическую стабильность бензинов каталитического крекинга. По Н-переносу осуществляются следующие реакции каталитического крекинга:

олефин + нафтен \longrightarrow парафин + арен;

олефин + парафин \longrightarrow парафин + олефин;

олефин + олефин \longrightarrow арен + парафин;

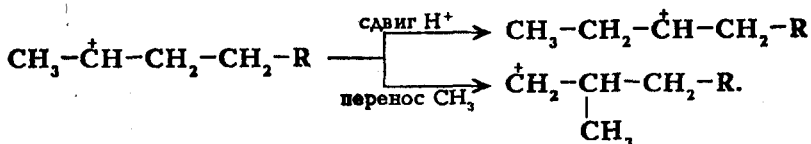
олефин + олефин \longrightarrow арен + водород;

арен + арен \longrightarrow кокс + парафин + водород и т.д.

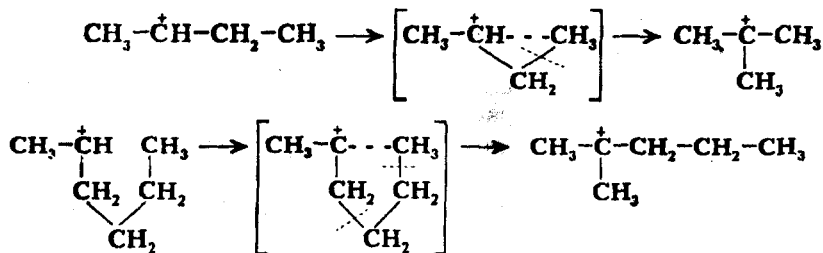
Изомеризация карбениевых ионов является наряду с распадом также важной целевой реакцией, повышающей товарные качества продуктов каталитического крекинга.

В большинстве случаев изомеризация протекает более быстрее, чем крекинг, и потому часто предшествует β -распаду. Сочетание реакций изомеризации и β -распада обуславливает повышенное содержание в продуктах каталитического крекинга углеводородов изостроения.

Изомеризация карбениевых ионов может происходить либо путем передачи протона (гидридный сдвиг) или метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи:



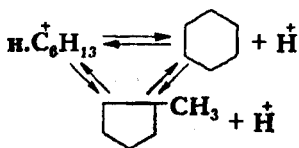
Для реакций изомеризации предложен механизм, согласно которому процесс осуществляется через образование промежуточных циклических структур, например, циклопропана, циклобутана и т.д. (по-видимому, посредством многоточечной, то есть мультиплетной хемосорбции):



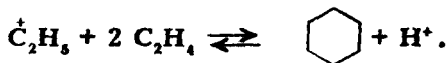
и переносом метильной группы внутри молекулы при изомеризации ди- и полиметилбензолов. Так, ксилолы подвергаются взаимопревращению:



Циклизация и дециклизация как обратимые реакции с участием карбений ионов протекают, по-видимому, через мультиплетную хемосорбцию:



или через диеновый синтез:



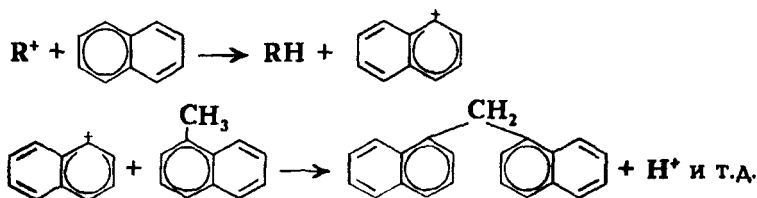
Циклопентаны в условиях каталитического крекинга более устойчивы, чем циклогексаны. Циклогексаны в этих условиях могут подвергаться дегидрированию в арены посредством Н-переноса.

При наличии длинных боковых цепей в циклоалкановом карбениевом ионе возможны изомеризация боковой цепи и деалкилирование.

Бициклические циклоалкановые карбениевые ионы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические.

Алкилирование и полимеризация – реакции, противоположные крекингу, протекают по карбений ионному механизму. При температурах ниже 400 °С они доминируют над крекингом, а при высоких температурах равновесие смещается в сторону деалкилирования и деполимеризации.

Конденсация ароматических углеводородов, дающая соединения с более высокой молекулярной массой, вплоть до кокса, характерна для каталитического крекинга. При этом ареновый карбений ион вступает в последовательные реакции присоединения (конденсации) к ароматическим углеводородам и Н-переноса. Процесс конденсации вследствие высокой стабильности полициклического аренового карбений иона может продолжаться до обрыва цепи:



Коксообразование. При осуществлении реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности катализатора. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические характеристики, аналогичные таковым для полициклических ароматических соединений.

При крекинге ароматических углеводородов кокс получается более обогащенным углеродом, чем при крекинге парафинистого сырья. В составе кокса крекинга сернистого нефтяного сырья всегда содержится сера. В среднем отношение содержания серы в коксе к ее содержанию в сырье крекинга близко к единице.

Вследствие экранизации активных центров ЦСК коксовыми отложениями активность катализатора крекинга быстро снижается. Эта дезактивация является обратимой, так как после окислительной регенерации первоначальная активность практически полностью восстанавливается. При этом тепло регенерации полезно используется для обеспечения теплового баланса в системе. Кроме того, образующийся при выводе из сырья избытка углерода водород полезен в реакциях Н-переноса, тем самым для увеличения выхода бензина на сырье и повышения его химической стабильности.

Образующийся при крекинге нефтяного сырья кокс принято подразделять на четыре типа:

1) «каталитический» кокс, который образуется на кислотных катализаторах;

2) «дегидрогенизационный» кокс, образующийся в результате реакций дегидрирования на металлах, осадившихся из сырья;

3) «хемосорбционный» кокс, получающийся в результате необратимой хемосорбции высококипящих полициклических аренов и смолисто-асфальтеновых компонентов сырья (то есть связанный непосредственно коксуемостью сырья);

4) «десорбируемый» кокс, остающийся в порах катализатора в результате неполной десорбции в отпарных зонах реакционных аппаратов.

Ниже приведен примерный выход каждого из типов в общей массе образующегося кокса.

Выход кокса, % отн. на катализаторе

Тип кокса	ЦСК	Аморфный
1	65	45
2	15	30
3	5	5
4	15	20

Образование «каталитического» кокса непосредственно связано с реакциями циклизации олефинов, конденсации, алкилирования

и Н-переноса. Полициклические арены, олефины и полиолефины более коксогенны, чем парафины и нафтыны.

Коксообразующая способность полициклических аренов возрастает при увеличении их числа в ряду бензол → нафталин → антрацен и в ряду бензол → дифенил → терфенил.

Интенсивность образования «дегидрогенизационного» кокса определяется содержанием и типом отлагающегося на катализаторе металла сырья. Наибольший выход этого типа кокса обеспечивают кобальт, никель, медь и в меньшей степени ванадий, молибден, хром и железо. Интенсивность образования кокса, помимо свойств катализатора и химического состава сырья, определяется также кинетическими параметрами технологического процесса.

Из сопоставления качества продуктов можно указать на следующие преимущества каталитического крекинга на ЦСК перед термическим:

- каталитический процесс протекает более селективно и приводит к преимущественному образованию $C_3 - C_4$ углеводородов в газах, в то время как в газах термического крекинга преобладают $C_1 - C_2$ углеводороды;

- благодаря более интенсивному протеканию реакций изомеризации (двойных связей и скелетной) и ароматизации в продуктах каталитического крекинга содержатся значительно больше алканов и алкенов изостроения и ароматических углеводородов;

- в продуктах каталитического крекинга благодаря реакциям Н-переноса отсутствуют диолефины и значительно меньше содержатся моноолефины;

- каталитический процесс позволяет получить бензины с более высокими октановым числом и химической стабильностью и большим выходом.

8.6. Основы управления процессом каталитического крекинга

8.6.1. Технологические параметры

Результаты каталитического крекинга определяются в целом такими показателями, как глубина превращения (конверсии) сырья, выход целевых продуктов и их качество.

Под глубиной превращения сырья принято считать суммарный выход продуктов, отличающихся от исходного сырья фракционным составом. При крекинге традиционного сырья – вакуумного газойля фр. 350 – 500 °С – таковыми продуктами являются газ + бензин + дизельная фракция (легкий газойль) + кокс. Тяжелый газойль, выкипающий при тех же температурных пределах, что и сырье, обычно принимают как за непревращенную часть сырья, хотя он отличается от последнего по химическому составу.

Целевыми продуктами процесса, как указывалось ранее, являются бензин и сжиженный газ. Кокс, хотя и фигурирует в материальном балансе процесса (вместе с потерями), но не выводится из установки и полностью сгорает в регенераторе, обеспечивая тепловой баланс реакторного блока.

Требуемые глубина конверсии сырья и качество целевых продуктов каталитического крекинга достигаются управлением технологическим процессом посредством регулирования его оперативными параметрами.

К нерегулируемым параметрам каталитического крекинга можно отнести качество сырья, качество катализатора (например, его индекс активности*), тип и конструкцию реакционных аппаратов, обеспечивающие заданный в соответствии с проектом технологический режим и производительность по сырью.

К оперативным, то есть регулируемым, относятся обычно те параметры, которые входят в кинетические уравнения (или математические модели) химико-технологических процессов, то есть температура T , время контакта τ и концентрация реагентов. Применительно к рассматриваемому процессу каталитического крекинга оперативными параметрами реактора являются температура в зоне крекинга, время контакта сырья с катализатором, кратность циркуляции катализатора и коэффициент рециркуляции остатка крекинга.

Вместо времени контакта τ на практике более часто употребляется термин «объемная» или «массовая скорость подачи сырья» – отношение количества сырья, подаваемого в реактор в единицу времени, к количеству (объему или массе) катализатора в реакторе. По существу, обратная функция от объемной скорости подачи сырья есть

* Индекс активности катализаторов крекинга определяется выходом бензина из стандартного сырья на модельной установке.

время контакта, правда, фиктивное, поскольку в этих расчетах не учитывается порозность слоя катализатора, иногда и температура.

Кратность циркуляции катализатора $K_{ц.к.}$ – параметр, употребляемый только к каталитическим процессам, осуществляемым с циркуляцией катализатора между реактором и регенератором. $K_{ц.к.}$ определяется как отношение количеств катализатора к сырью, подаваемых в реактор в единицу времени. По кинетическому признаку $K_{ц.к.}$ характеризует концентрацию катализатора в реагирующей системе: чем выше $K_{ц.к.}$, тем на большей реакционной поверхности катализатора осуществляется гетерогенная каталитическая реакция. Следует добавить, что величина $K_{ц.к.}$ влияет и на тепловой баланс реакторного блока.

Процессы каталитического крекинга в большинстве случаев проводятся с рециркуляцией газойлевых фракций с блока ректификации продуктов крекинга на установках раннего поколения с применением аморфных алюмосиликатных катализаторов, обладающих невысокой активностью. Рециркуляция продуктов крекинга осуществлялась с целью увеличения конверсии сырья, а также возврата катализатора, вынесенного с парами продуктов из реактора – катализаторного шлама. В качестве рециркулята при этом использовались не только тяжелые, но и легкие газойли.

С переходом на ЦСК резко повысилась глубина конверсии за проход, в связи с чем необходимость рециркуляции газойлей снизилась (с 30 % на АСК до 10–15 % на ЦСК). На современных установках крекинга на ЦСК рециркуляцию тяжелого газойля осуществляют с целью:

- возврата катализаторного шлама;
- регулирования теплового режима работы реакторного блока;
- улучшения качества тяжелых фракций (270–420 °С), используемых в качестве термогазойля – сырья для производства технического углерода.

Катализаторный шлам вместе с частью тяжелого газойля рекомендуется возвращать на крекинг не вместе с сырьем, а по отдельной линии в верхнюю часть реактора или зоны десорбции, так как полициклические углеводороды из тяжелого газойля резко снижают активность ЦСК. Имеются даже разновидности каталитического крекинга («двухступенчатый крекинг»); в которых крекинг рециркулята проводится в отдельном реакторе.

Давление в системе реактор – регенератор поддерживается практически постоянным для данного типа установок. Повышение давления несколько ухудшает селективность крекинга и приводит к росту газо- и коксообразования.

8.6.2. Типы реакторов

На глубину конверсии сырья в значительной степени оказывает влияние газодинамический режим контактирования сырья с катализатором, осуществляемый в реакторах различных типов.

В реакторах с движущимся слоем шарикового катализатора катализ, массо- и теплообмен осуществляются фильтрацией прямотоком в режиме, близком к идеальному вытеснению, то есть в реакторе интегрального типа. К недостаткам реакторов этого типа следует отнести:

- катализ проводится на поверхности крупнозернистого катализатора, что отдаляет процесс от чисто кинетической области реагирования;

- при прямотоке, в отличие от противотока, завершающаяся стадия крекинга осуществляется на поверхности закоксованного катализатора после потери им первоначальной активности;

- большое время контакта в реакторах этого типа (исчисляемое десятками минут) приводит к ухудшению селективности крекинга в результате интенсивного протекания вторичных реакций.

В реакторах с псевдооживленным (кипящим) слоем микросферического катализатора катализ, тепло- и массообмен осуществляются при идеальном перемешивании реактантов с катализатором в режиме, характерном для безградиентных реакторов (то есть дифференциального типа). Как наиболее значимые достоинства реакторов этого типа следует отметить:

- высокую их удельную производительность;

- легкость транспортирования микросферического катализатора и регулирования технологического режима;

- осуществление каталитического процесса в области, близкой к чисто кинетической;

- отсутствие байпасных участков и градиента температуры в кипящем слое и некоторые другие.

Как недостатки реакторов с кипящим слоем можно указать на следующие:

– неравномерность времени пребывания сырья в зоне реакции, в результате некоторая часть сырья подвергается чрезмерному крекированию до газа и кокса, а другая часть – легкому крекингу;

– среднее фиктивное время контакта, хотя и меньше, чем в реакторах с движущимся слоем шарикового катализатора, но недостаточно малое (3–15 мин), чтобы обеспечить максимально высокую селективность крекинга.

Реакторы каталитического крекинга перечисленных выше двух типов в последние годы постепенно вытесняются более совершенными типами – прямоточными реакторами с восходящим потоком газокатализаторной смеси (лифт-реактор). По газодинамическим характеристикам этот реактор приближается к реакторам идеального вытеснения (то есть интегрального типа), являющимися более эффективными для каталитического крекинга по сравнению с реакторами с псевдооживленным слоем катализатора. При этом время контакта сырья с ЦСК благодаря высокой активности снижается в лифт-реакторе примерно на 2 порядка (до 2 – 6 с). Высокая термостабильность современных катализаторов (редкоземельных обменных форм цеолитов или безцеолитных ультрастабильных и др.) позволяет проводить реакции крекинга при повышенных температурах и исключительно малом времени контакта, то есть осуществить высокоинтенсивный («скоростной») жесткий крекинг (подобно процессам пиролиза).

Заметно улучшаются выходы и качество продуктов крекинга при использовании системы «лифт-реактор + форсированный псевдооживленный слой» для цеолитсодержащих катализаторов «средней» активности типа Цеокар-2 (табл. 8.5).

Как видно из приведенных в табл. 8.5 данных, при переходе от реактора с псевдооживленным слоем к лифт-реактору улучшается селективность крекинга, возрастает содержание олефинов C_3 – C_4 в газе и содержание олефинов в бензине. Однако вследствие «средней» активности катализатора Цеокар-2 в лифт-реакторе не достигаются достаточная конверсия сырья и выход бензина, из-за незавершенности вторичных реакций изомеризации и ароматизации октановое число бензина недостаточно высокое.

Таблица 8.5

Результаты крекинга вакуумного дистиллята ромашкинской нефти на катализаторе Цеокар-2 в реакторах различных типов (данные С.Н.Хаджиева)

Показатель	Реактор с псевдооживленным слоем	Лифт-реактор	Лифт-реактор + форсированный слой	Лифт-реактор (Микроцеокар-5)
1	2	3	4	5
Условия процесса				
Температура, °С				
в лифт-реакторе	-	510	510	510
в псевдооживленном слое	510	-	500	-
Массовая скорость подачи сырья, ч ⁻¹	8,7	130	22	130
Кратность циркуляции катализатора, кг/кг	7,0 : 1	8,1 : 1	7,0 : 1	6,8 : 1
Стабильная активность циркулирующего катализатора, % масс.	43	43	44	50
Время контакта катализатора с сырьем, с	59	3,4	23,4	4,1
Содержание кокса на катализаторе, % масс.				
на выходе из реактора	0,88	0,63	0,98	0,92
на выходе из регенератора	0,17	0,14	0,18	0,17
Материальный баланс процесса, % масс.				
Сухой газ	2,7	2	2,2	2,1
Пропан-пропиленовая фракция	4,7	3	4	4,9
Бутан-бутиленовая фракция,	8,1	5,6	8,8	8,3
в том числе бутилены	4,4	3,6	4,8	5
Бензин (фр. С ₅ - 195 °С)	38,4	32,7	43,3	45,7
Легкий газойль	24,2	26	24	22,6
Тяжелый газойль	15,9	25,7	11,1	10,3
Кокс и потери	6	5	6,6	6,1

1	2	3	4	5
Характеристика бензина				
Содержание серы, % масс.	0,23	0,26	0,15	0,255
Октановое число (моторный метод без ТЭС)	78	75	79,8	76,4
Групповой углеводородный состав, % масс.				
непредельные	32	38	31,2	30,7
ароматические	21,5	18	20,2	5,3
парафино-нафтеновые	46,5	44	48,6	64
Характеристика легкого газойля				
Содержание серы, % масс.	2,68	1,97	2,29	2,53
Групповой углеводородный состав, % масс.				
непредельные	15	18,5	10,3	10,3
ароматические	55,2	36,2	54,2	56,7
парафино-нафтеновые	29,8	45,3	35,5	33
Характеристика тяжелого газойля				
Плотность, d_4^{20}	0,991	0,932	0,992	0,992
Содержание серы, % масс.	2,7	1,86	2,71	3,2

При крекинге на катализаторе Цеокар-2 в лифт-реакторе, заканчиваемся форсированным псевдооживленным слоем, по сравнению с чисто лифт-реактором выход бензина возрастает на 10,6 % масс., бутиленов на 1,2 и пропилена на 0,9 % масс., а также улучшается октановая характеристика бензина.

При применении в лифт-реакторе более активного катализатора МЦ-5 достигается дальнейшее повышение выхода бензина по сравнению с Цеокаром-2 на 13 % масс., бутиленов и пропилена соответственно на 1,4 и 1,5 % масс.

Дополнительное улучшение выходных показателей крекинга (то есть глубины конверсии и качества продуктов) на современных зарубежных установках каталитического крекинга достигается:

- применением современных высококачественных катализаторов;
- переходом на лифт-реакторы без форсированного псевдооживленного слоя, но заканчивающиеся разделительными циклонами;
- переходом на многоточечный ввод сырья в лифт-реактор и др.

Регенераторы предназначены для непрерывной регенерации закоксованного катализатора путем выжига кокса кислородом воздуха при температурах 650–750°С. На установках с движущимся слоем катализатора регенерация шарикового катализатора проводится в многосекционном аппарате, снабженном для снятия избытка тепла водяными змеевиками, соединенными котлом-утилитизатором.

Регенерация закоксованного катализатора на установках с микросферическим катализатором осуществляется в аппаратах с псевдооживленным слоем. При выжиге кокса выделяется большое количество тепла (25000 – 31500 кДж/моль, то есть 6000 – 7500 ккал/кг кокса). Углерод кокса сгорает до СО и СО₂, причем их соотношение зависит от химического состава катализатора и реакционной способности кокса. При значительной концентрации СО возможно возникновение ее неконтролируемого догорания над слоем катализатора, что приводит к прогару оборудования. Введение в состав катализатора небольших добавок промоторов окисления устраняет образование СО. При этом возрастает экзотермичность горения кокса. Тепло, выделяющееся при регенерации, частично выводится газами регенерации, а большая часть расходуется на разогрев гранул катализатора.

При регенерации в псевдооживленном слое катализатора практически устраняется возможность локальных перегревов, что позволяет проводить регенерацию при более высоких температурах, тем самым ввести в реактор более высокопотенциальное тепло и при необходимости сократить кратность рециркуляции катализатора.

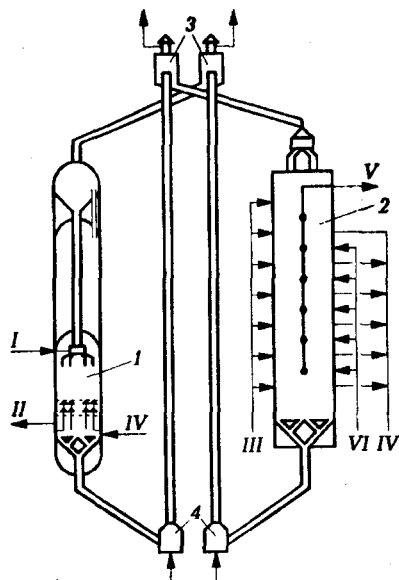


Рис. 8.4. Схема реакторного блока установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора (43–102): 1 – реактор; 2 – регенератор; 3 – сепараторы; 4 – дозаторы; I – сырье; II – продукты крекинга; III – воздух; IV – водяной пар; V – дымовые газы; VI – вода

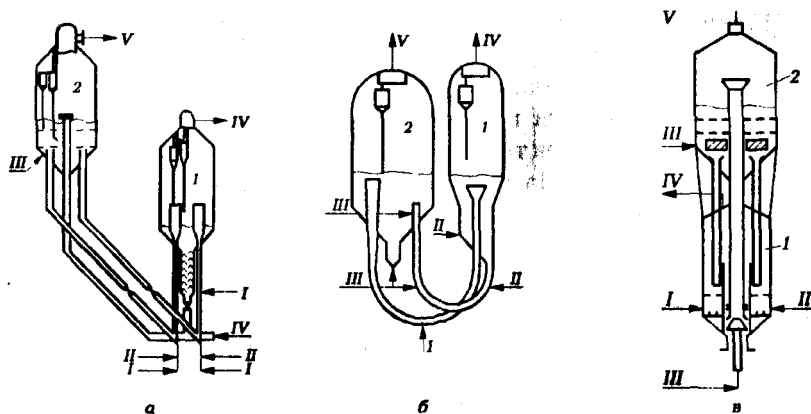


Рис. 8.5. Схемы реакторного блока отечественных установок каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора: а – 1А/1М; б – 43-103; в – ГК-З; 1 – реактор; 2 – регенератор; I – сырьё; II – водяной пар; III – воздух; IV – продукты крекинга; V – дымовые газы

На установках каталитического крекинга сырья с высокой коксуюмостью регенерацию катализатора осуществляют в двухступенчатых регенераторах, снабженных холодильником для снятия избыточного тепла. Это позволяет отдельно регулировать температурный режим как в регенераторе, так и в реакторе.

На рис. 8.4, 8.5 и 8.6 представлены схемы реакторного блока отечественных установок каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора и установки каталитического крекинга лифт-реакторного типа фирмы «ЮОП».

8.6.3. Влияние оперативных параметров на материальный баланс и качество продуктов крекинга

Варьирование оперативных параметров каталитического крекинга (T , t и $K_{ц.к.}$) весьма заметно влияет на выходные показатели процесса – материальный баланс и качество продуктов. Это влияние целесообразно рассматривать прежде всего с точки зрения выхода и качества целевых продуктов – бензина и сжиженных газов.

Наиболее легко регулируемым и значимым параметром каталитического крекинга является температура. С повышением температуры скорости всех реакций крекинга возрастают пропорционально энергиям активаций их по закону Аррениуса, то есть температурным коэффициентам реакций. Следует еще отметить, что в процессе крекинга одновременно с каталитическими реакциями может иметь место протекание и нежелательных термических реакций (энергия активации которых выше, чем для каталитических реакций).

В процессе каталитического крекинга возможность для варьирования временем контакта (или то же самое, что объемной (массовой) скоростью подачи сырья) ограничена узкими пределами из-за необходимости поддержания, с одной стороны, заданной производительности по сырью, и, с другой, требуемой глубины конверсии.

Снижение (или увеличение) t можно компенсировать соответствующим повышением (или понижением) температуры крекинга, как это часто применяется в некоторых химико-технологических процессах, но в тех, в которых протекает одна простая химическая реакция.

В случае сложного многостадийного процесса каталитического крекинга нефтяного сырья по причине того, что энергии активации отдельных первичных и вторичных реакций крекинга различаются весьма существенно, идентичной компенсации антибатного влияния t и T на выход и качество продуктов не может быть достигнуто, за исключением глубины конверсии сырья.

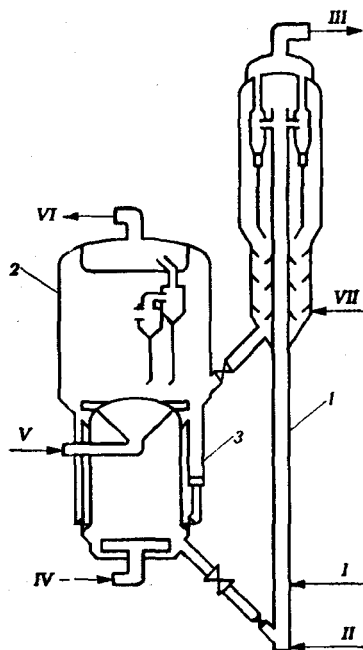


Рис. 8 6. Схема реакторного блока современной установки каталитического крекинга фирмы «ЮОП»: 1 - лифт-реактор; 2 - двухступенчатый регенератор; 3 - холодильник катализатора; I - сырье; II - разбавитель; III - продукты реакции; IV - первичный воздух; V - вторичный воздух; VI - дымовые газы; VII - водяной пар

Кратность циркуляции катализатора ($K_{ц.к.}$) оказывает на конверсию сырья и выход продуктов влияние, примерно аналогичное влиянию τ : рост $K_{ц.к.}$ повышает глубину конверсии примерно так же, как при увеличении τ . Исключение составляет выход кокса на сырье, который возрастает пропорционально $K_{ц.к.}$, но при этом удельное содержание кокса на катализаторе несколько снижается и соответственно возрастает средняя активность катализатора.

Если гетерогенный каталитический процесс крекинга осуществляется в реакторе интегрального типа, например в лифт-реакторе, и проводится в кинетической или близкой к ней области реагирования (как это имеет место при крекинге на микросферическом ЦСК), а также его скорость лимитируется реакцией 1-го порядка (как, например, мономолекулярной реакцией первичного крекинга с образованием карбений ионов), то для кинетического описания этого исключительно сложного процесса будет применимо уравнение типа (8.12) (см. § 3.4). А процесс каталитического крекинга, осуществляемый в безградиентном реакторе (то есть в реакторе с псевдооживленным слоем), можно будет описывать кинетическим уравнением типа (8.12, б).

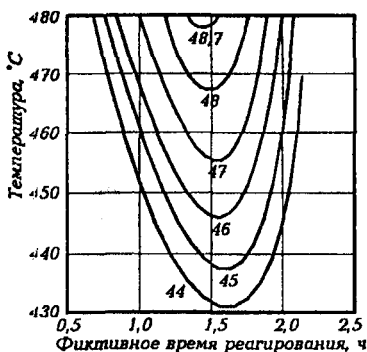


Рис. 8.7. Поверхность отклика по выходу бензина в зависимости от температуры и фиктивного времени реагирования при крекинге вакуумного дистиллята на шариковом цеолитсодержащем катализаторе (цифры у кривых — выход бензина в % масс.) (Данные В.М.Курганова)

дет описывать кинетическим уравнением типа (8.12, б).

Из вышеизложенного следует, что при варьировании оперативными параметрами процесса каталитического крекинга выходные показатели крекинга будут изменяться по сложным и часто экстремальным зависимостям. Это обстоятельство обуславливает необходимость оптимизации технологических параметров с целью достижения максимального выхода целевых продуктов высокого качества. Пример определения максимального выхода бензина при крекинге вакуумного газойля на шариковом ЦСК представлен на рис. 8.7.

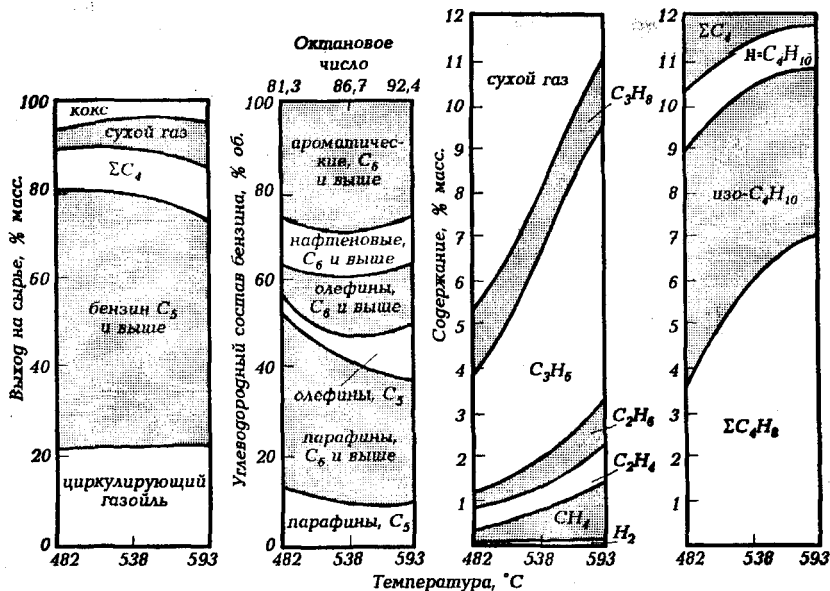


Рис. 8.8. Влияние температуры на выход продуктов и углеводородный состав бензина крекинга тяжелого вакуумного газойля на промышленном цеолитсодержащем катализаторе в лифт-реакторе опытной установки (конверсия 78 % масс.) (Данные С.Н.Хаджиева)

На рис. 8.8 представлено влияние температуры на материальный баланс и качество целевых продуктов крекинга тяжелого вакуумного газойля на опытной установке лифт-реакторного типа с применением ЦСК (при постоянной глубине конверсии). Как видно из экспериментальных данных, с повышением температуры (от 480 до 590 °C) крекинга (при постоянной конверсии сырья) выход бензина на сырье несколько снижается (от 60 до 55 % масс.), выход сухого газа и бутан-бутиленовой фракции возрастает и заметно снижается выход кокса. В составе бензина при этом возрастает содержание олефинов, а содержание парафинов несколько снижается; содержание ароматических углеводородов проходит через максимум, а нафтеновых изменяется незначительно (при этом ОЧИМ бензина возрастает с 81 до 92). В составе газа резко возрастает выход водорода, метана и олефинов C_2-C_4 и несколько снижается выход изобутана и *n*-бутана.

8.6.4. Технологическая схема установки каталитического крекинга с прямоточным лифт-реактором

Промышленные установки каталитического крекинга имеют однотипную схему по фракционированию продуктов крекинга и различаются в основном конструктивным оформлением и принципом реакционного блока. В отечественной нефтепереработке эксплуатируются установки разных поколений: типа 43-102 с циркулирующим шариковым катализатором; типа 43-103, 1А/1М и ГК-3 – с кипящим слоем микросферического катализатора и типа Г-43-107 с лифт-реактором. Основное развитие в перспективе получают комбинированные установки каталитического крекинга Г-43-107 и их модификации. В их состав входят, кроме собственно установки каталитического крекинга, блок гидроочистки сырья крекинга производительностью 2 млн т/год и блок газодифракционирования и стабилизации бензина.

Технологическая схема секций крекинга и ректификации установки Г-43-107 представлена на рис. 8.9. Гидроочищенное сырье после предварительного подогрева в теплообменниках и печи П смешивается

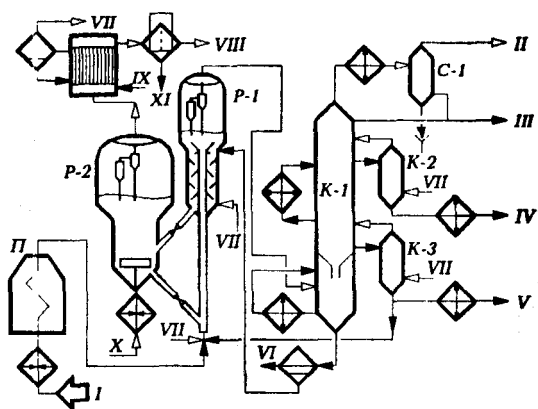


Рис. 8.9. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга Г-43-107: I – гидроочищенное сырье; II – газы на АГФУ; III – нестабильный бензин на стабилизацию; IV – легкий газойль; V – тяжелый газойль; VI – декантат; VII – водяной пар; VIII – дымовые газы; IX – вода; X – воздух; XI – катализаторная пыль

с рециркулятом и водяным паром и вводится в узел смешения прямоточного лифт-реактора P-1 (рис. 8.10). Контактная с регенерированным горячим цеолитсодержащим катализатором, сырье испаряется, подвергается катализу в лифт-реакторе и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя P-1. Продукты реакции отделяются от ката-

лизаторной пыли в двухступенчатых циклонах и поступают в нижнюю часть ректификационной колонны К-1 на разделение.

Закоксованный катализатор из отпарной зоны Р-1 по наклонному катализаторопроводу поступает в зону кипящего слоя регенератора Р-2, где осуществляется выжиг кокса в режиме полного окисления оксида углерода в диоксид. Регенерированный катализатор по нижнему наклонному катализаторопроводу далее поступает в узел смешения лифт-реактора. Воздух на регенерацию нагнетается воздуходувкой. При необходимости он может нагреваться в топке под давлением. Дымовые газы через внутренние двухступенчатые циклоны направляются на утилизацию теплоты (на электрофильтры и котел-утилизатор).

В К-1 для регулирования температурного режима предусмотрены верхнее острое и промежуточные циркуляционные (в средней и нижней частях) орошения. Отбор легкого и тяжелого газойля осуществляется через отпарные колонны К-2 и К-3. Нижняя часть колонны является отстойником (скруббером) катализаторного шлама, который возвращается в отпарную зону Р-1. Часть тяжелого газойля подается в узел смешения лифт-реактора как рециркулят. С верха колонны выводится смесь паров бензина, воды

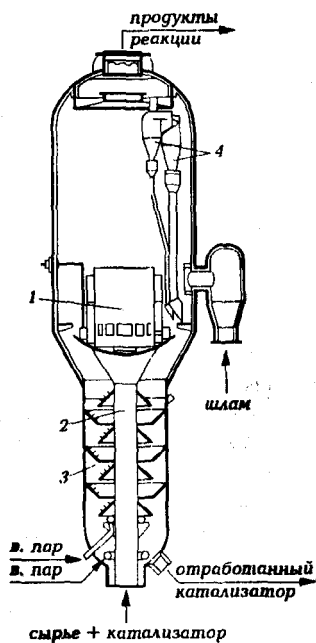


Рис. 8.10. Лифтный реактор: 1 — зона псевдооживленного слоя; 2 — лифт-реактор; 3 — отпарная секция; 4 — циклоны

Таблица 8.6

Качество гидроочищенного вакуумного газойля

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	0,834
Содержание серы, % масс.	0,21
Коксуемость, % масс.	0,02
Фракционный состав, % масс.	
до 350 °С	8
до 500 °С	96

Таблица 8.7

Технологический режим установки Г-43-107

Показатель	Значение
Производительность по гидроочищенному сырью, т/ч (содержание фракций до 350 °С - 18-20 % об.)	160
Расход шлама, % масс, на сырье	6-7
Температура, °С	
подогрева сырья	340
в лифт-реакторе	540-650
в регенераторе	640-650
Давление, МПа	
в реакторе	0,21-0,22
в регенераторе	0,23-0,24
Скорость циркуляции катализатора, т/ч	900-1000
Содержание кокса на катализаторе, % масс.	
закоксованном	0,5-0,6
регенерированном	0,05-0,1
Содержание в дымовых газах, % об.	
СО	0,5
кислорода	2-4

и газов крекинга, которая после охлаждения и конденсации разделяется в газосепараторе С-1 на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. Водный конденсат после очистки от сернистых соединений выводится с установки.

Качество сырья крекинга, технологический режим и материальный баланс установки Г-43-107 приведены соответственно в табл. 8.6, 8.7 и 8.8.

8.7. Синтез высокооктановых компонентов бензинов из газов каталитического крекинга

Сжиженный газ каталитического крекинга состоит преимущественно из C_3 - C_4 углеводородов, представляющих собой смесь олефинов и парафинов как нормального, так и изостроения. Выход их в зависимости от режима крекинга, качества сырья и катализатора составляет 12-25 % масс.

Материальный баланс установки Г-43-107

Продукт крекинга	Выход, % масс.
Сухой газ	1,96
Пропан-пропиленовая фракция	5,61
Бутан-бутиленовая фракция	9,04
C_5 -195 °С	43,04
195-350 °С	28
350 °С	8,35
Кокс+потери	4

Наиболее эффективное и рациональное направление использования многотоннажных ресурсов этих газов – синтез высокооктановых компонентов бензинов. В результате достигаются дальнейшее углубление переработки нефтяного сы-

рья, увеличение ресурсов бензинов и, что не менее важно, повышение качества товарных авиа- и автобензинов. Олефины, особенно менее дефицитный пропилен, широко используются ныне как ценное сырье для нефтехимического синтеза, в частности, для производства полипропилена, изопропилбензола и других нефтехимических продуктов.

В 30-х гг. широкое распространение в мировой нефтепереработке получили процессы каталитической полимеризации бутиленов, позднее пропилена, содержащихся в газах каталитического крекинга (с последующим гидрированием димеров), с целью получения высокооктанового компонента авиабензина (полимеризацию проводили на катализаторе фосфорная кислота на кизельгуре при 200 – 230 °С, 6 – 7 МПа и объемной скорости сырья 2–3 ч⁻¹). Однако впоследствии этот процесс потерял свое бензинопроизводящее значение и вытеснен более эффективным процессом каталитического С-алкилирования изобутана бутиленами. Использование алкилата как высокооктанового изокомпонента позволяет выпускать товарные авиа- и автобензины не только с высокой детонационной стойкостью, но и, что также важно, с меньшим содержанием в них ароматических углеводородов.

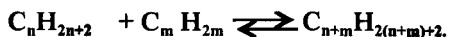
В последние годы на базе газов каталитического крекинга начато широкое внедрение в нефтепереработку нового перспективного каталитического процесса синтеза метилтретбутилового эфира (МТБЭ) из изобутилена и метанола – более ценного и эффективного по сравнению с алкилатом октаноповышающего компонента автобензинов, особенно их головных фракций.

8.7.1. Каталитическое С-алкилирование изобутана олефинами

Назначение процесса – производство высокооктанового изокомпонента бензинов С- алкилированием изобутана бутиленами и пропиленом. Целевой продукт процесса – алкилат, состоящий практически нацело из изопарафинов, имеет высокое октановое число (90 – 95 по моторному методу). Октановое число основного компонента алкилата – изооктана (2,2,4-триметилпентана) – принято, как известно, за 100.

В 1932 г. В.Н. Ипатьев показал возможность взаимодействия считавшегося до того инертным изобутана с олефинами. В качестве катализатора были использованы сначала $AlCl_3$, затем серная и фтористоводородная кислоты. Первая промышленная установка сернокислотного С-алкилирования была введена в эксплуатацию в США в 1938 г., а фтористоводородного – в 1942 г. Целевым продуктом вначале был исключительно компонент авиабензина, и лишь в послевоенные годы на базе газов каталитического крекинга алкилирование стали использовать для улучшения моторных качеств товарных автобензинов. Первая отечественная установка сернокислотного алкилирования была введена в 1942 г. на Грозненском НПЗ.

Теоретические основы. С-алкилирование* изоалканов олефинами в общем виде описывается уравнением



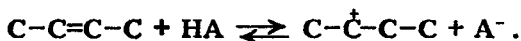
Реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов С-алкилированием являются обратными по отношению к крекингу алканов и потому имеют сходные механизмы реагирования и относятся к одному классу катализа – кислотному. Реакции С-алкилирования протекают с выделением 85 – 90 кДж/моль (20 – 22 ккал/моль) тепла в зависимости от вида олефина и образующегося изопарафина, поэтому термодинамически предпочтительны низкие температуры, причем уже при 100 °С и ниже ее можно считать

* Термин используется в органической химии для обозначения введения алкильной группы в молекулу органического вещества по двойной углерод-углеродной связи.

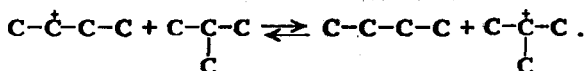
практически необратимой. Именно в таких условиях осуществляют промышленные процессы каталитического алкилирования. Из парафинов к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (даже этилен), но чаще всего применяют бутилены, алкилирующие изобутан с образованием изо-С₈H₁₈, по температуре кипения наиболее пригодных в качестве компонента бензинов.

С-алкилирование протекает, как и каталитический крекинг, по карбений ионному цепному механизму. Рассмотрим механизм С-алкилирования на примере реакции изобутана с бутеном-2.

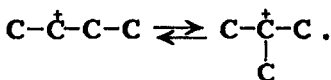
1. Первой стадией процесса (возникновения цепи) является протонирование олефина:



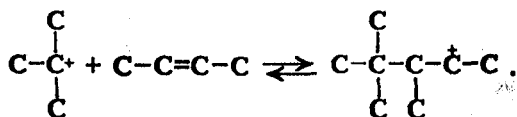
2. При высоком отношении изобутан:бутен бутильный карбений ион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбений иона:



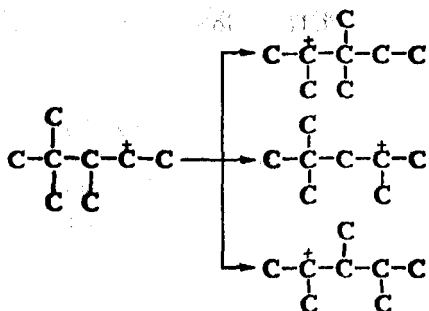
2а. Возможна также изомеризация первичного бутильного катиона в третичный без обмена протонами:



3. Образовавшийся по реакциям 2 и 2а третичный бутильный карбениевый ион вступает в реакцию с бутеном:



4. Далее вторичный октильный карбкатион изомеризуется в более устойчивый третичный:

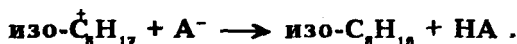


5. Изомеризованные октильные карбокатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса – 2,2,4-, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентанов:



Реакции 2, 3, 4 и 5 представляют собой звено цепи, повторение которого приводит к цепному процессу.

6. Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбокатиона к аниону кислоты:

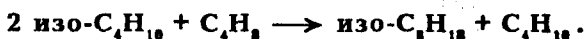


Наряду с основными реакциями C-алкилирования изобутана бутиленами, при которых на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина, в процессе протекают и побочные реакции, приводящие к образованию продуктов более легких или более тяжелых, чем целевой продукт, или к потере активности и увеличению расхода катализаторов. К таковым относятся реакции деструктивного алкилирования, самоалкилирование изобутана, C-алкилирование с участием C₃ и C₂ алканов и алкенов, полимеризация алкенов, сульфирование олефинов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Деструктивное алкилирование происходит в результате β-распада промежуточных карбениевых ионов и приводит к образованию углеводородов C₅–C₇. Скорость этих реакций снижается с понижением температуры.

Полимеризация алкенов, катализируемая также кислотами, дает продукты большей молекулярной массы, чем C_4 . Протекание этих реакций подавляется избытком изобутана.

Реакции самоалкилирования, осуществляемые с Н-переносом, протекают при большом избытке изобутана и малой концентрации бутиленов:



Эта реакция нежелательна, поскольку вызывает повышенный расход изопарафина и образование малоценного *n*-бутана.

Катализаторы С-алкилирования. Из всех возможных кислотных катализаторов в промышленных процессах алкилирования применение получили только серная и фтористоводородная кислоты, некоторые свойства которых приведены ниже (для 100 %-ных кислот):

Показатель	H_2SO_4	HF
1. Плотность, кг/м ³	1830,5 (при 20 °С)	955 (при 25 °С)
2. Температура, °С		
плавления	10,4	-83,4
кипения	296,2	19,4
3. Вязкость, сП (мПа·с)	33,0 (при 15 °С)	0,53 (при 0 °С)
4. Поверхностное натяжение, Н/м 10 ³	55 (при 20 °С)	8,6 (при 18 °С)
5. Функция кислотности Гаммета	-12,2	-10,2
6. Растворимость при 13,3 °С, % масс.		
изобутана в кислоте	0,10	3,1
кислоты в изобутане	≈ 0,01	0,6
олефинов в кислоте	значительная	значительная

Наиболее важными для жидкофазного катализа показателями кислот являются растворимости в них изобутана и олефинов. Растворимость изобутана в H_2SO_4 невелика и приблизительно в 30 раз ниже, чем в HF. Олефины в этих кислотах растворяются достаточно хорошо и быстро. В этой связи концентрация изобутана на поверхности раздела фаз (эмульсии типа углеводород в кислоте) намного меньше концентрации олефинов, что обуславливает большую вероятность протекания реакций полимеризации олефинов. Это обстоятельство,

а также высокие значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения кислот, особенно H_2SO_4 , обуславливает протекание реакций С-алкилирования в диффузионной области с лимитирующей стадией массопереноса реагентов к поверхности раздела фаз. Для ускорения химических реакций С-алкилирования в среде H_2SO_4 и HF необходимо интенсифицировать процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы с целью увеличения поверхности раздела кислотной и углеводородной фаз.

По совокупности каталитических свойств HF более предпочтителен, чем H_2SO_4 . Процессы фтористоводородного С-алкилирования характеризуются следующими основными преимуществами по сравнению с сернокислотным:

- значительно меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;
- более высокие выход и качество алкилата;
- значительно меньший расход кислоты (всего 0,7 кг вместо 100–160 кг H_2SO_4 на 1 т алкилата);
- возможность проведения процесса при более высоких температурах (25–40 °С вместо 7–10 при сернокислотном) с обычным водяным охлаждением;
- возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- небольшая металлоемкость реактора (в 10–15 раз меньше, чем у сернокислотного контактора, и в 25–35 раз меньше, чем у каскадного реактора);
- легкая регенерируемость катализатора, что является одной из причин меньшего его расхода, и др.

Однако большая летучесть и высокая токсичность фтороводорода ограничивают его более широкое применение в процессах С-алкилирования. В отечественной нефтепереработке применяются только процессы сернокислотного С-алкилирования. На НПЗ США около половины от суммарной мощности установок приходится на долю фтористоводородного С-алкилирования.

Сырье. С-алкилированию в нефтепереработке чаще всего подвергают изобутан и значительно реже изопентан (последний является ценным компонентом автобензина (его ОЧИМ = 93). Существенное влияние на показатели процесса оказывает состав алкенов. Этилен практически не алкилирует изобутан, но сульфатируется и по-

лимеризуется. Пропилен легко вступает в реакцию с изобутаном, но октановое число меньше, чем при алкилировании бутиленами (табл. 8.9). Высшие алкены (C_5 и выше) более склонны к реакциям деструктивного алкилирования с образованием низкомолекулярных и низкооктановых продуктов.

Как видно из табл. 8.9, оптимальным сырьем для С-алкилирования изобутана являются бутилены. В нефтепереработке в качестве алкенового сырья обычно используют бутан-бутиленовую фракцию в смеси с пропан-пропиленовой с содержанием пропилена менее 50 % от суммы алкенов.

Алканы нормального строения $C_3 - C_5$ в реакцию алкилирования не вступают и являются инертными примесями.

Таблица 8.9

Зависимость показателей процесса сернокислотного алкилирования изобутана от состава алкенов

Показатель	Сырье		
	пропилен	бутилен	амилен
Объемный выход алкилата, % на алкен	175+187	170+172	155+160
Объемный расход изобутана, % на алкен	127+135	111+117	96+114
Удельный расход кислоты на алкилат, кг/м ³	216+240	48+72	120
Октановое число алкилата			
моторный метод	88+90	92+94	91
исследовательский метод	89+91	94+96	92+93

Диены, содержащиеся в сырье, образуют сложные продукты взаимодействия с серной кислотой и остаются в кислотной фазе, разбавляя кислоту, что увеличивает его расход. Поэтому диеновые углеводороды не должны содержаться в сырье. К сырью С-алкилирования предъявляются также повышенные требования по содержанию влаги и сернистых соединений. Если сырье каталитического крекинга не подвергалось предварительной гидроочистке, тогда бутан-бутиленовую фракцию крекинга – сырье С-алкилирования – обычно очищают щелочью или в процессах типа Мерокс от сернистых соединений.

Основы управления процессом сернокислотного С-алкилирования. Важными оперативными параметрами, влияющими на материальный баланс и качество продуктов С-алкилирования, являются: давление, температура, объемная скорость сырья, концентрация кислоты, соотношения изобутан:олефин, кислота:сырье и интенсивность перемешивания сырья с катализатором.

Давление. При сернокислотном жидкофазном С-алкилировании изменение давления не оказывает существенного влияния на процесс. Давление должно ненамного превышать упругость паров углеводородов сырья при температуре катализа. Обычно в реакторах с внутренней системой охлаждения при С-алкилировании изобутана бутиленами давление поддерживают 0,35 – 0,42 МПа. Если сырье содержит пропан-пропиленовую фракцию, то давление в реакторе несколько повышают.

Температура. При повышении температуры снижается вязкость кислоты и углеводородов и создаются условия более благоприятные для их перемешивания и диспергирования. Это обуславливает большую скорость сорбции углеводородов кислотой и, следовательно, большую скорость всех протекающих реакций. При этом снижаются затраты энергии на перемешивание сырья и катализатора, что улучшает экономические показатели процесса.

Однако повышение температуры выше 15 °С интенсифицирует побочные реакции деструктивного алкилирования, полимеризации и сульфирования углеводородов в большей степени, чем целевую реакцию. При этом увеличивается содержание малоразветвленных алканов, снижается избирательность реакций С-алкилирования, возрастает расход кислоты и ухудшается качество алкилата (рис. 8.11).

Снижение температуры в определенных пределах оказывает благоприятное влияние на селективность реакций, выход и качество алкилата. Лимитирующим фактором при снижении температуры реакции является чрезмерное повышение вязкости

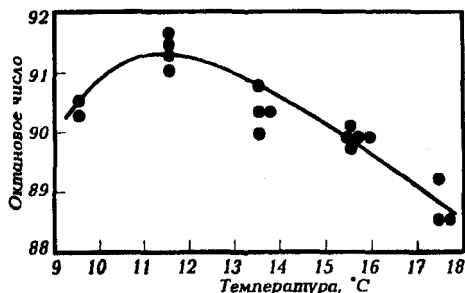


Рис. 8.11. Влияние температуры на октановое число алкилата

кислоты, что затрудняет создание эмульсий высокой поверхностью раздела фаз.

На практике оптимальный интервал температур при С-алкилировании изобутана бутиленами составляет 5–13 °С, а пропиленом – 10 – 22 °С. Фтористоводородное С-алкилирование наиболее экономично проводить при отводе тепла реакции охлаждением водой, что соответствует температурному интервалу 25–40 °С.

Соотношение изобутан:олефин является одним из важнейших параметров С-алкилирования. Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции С-алкилирования. Ниже показано влияние отношения изобутана к бутиленам на выходные показатели сернокислотного С-алкилирования.

	Соотношение изобутан:олефин		
	7:1	5:1	3:1
Выход алкилата (н.к.—177 °С), % об.	163	160	156
Октановое число алкилата (ОЧММ)	93,5	92,5	91,5

Чрезмерное повышение этого соотношения увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты, поэтому поддерживать его выше 10:1 нерентабельно.

Концентрация кислоты. Для С-алкилирования бутан-бутиленовых углеводородов обычно используют серную кислоту, содержащую от 88 до 98 % моногидрата. Снижение ее концентрации в процессе работы происходит за счет накопления высокомолекулярных полимерных соединений и воды, попадающей в систему вместе с сырьем. Если концентрация кислоты становится ниже 88 %, усиливаются побочные реакции, приводящие к ухудшению качества алкилата (рис. 8.12).

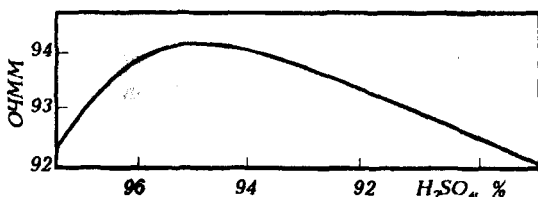


Рис. 12. Влияние концентрации серной кислоты на октановое число алкилбензина

Кривая зависимости ОЧММ дебутанизованного алкилбензина, полученного из фракции С₄, от концентрации H₂SO₄ имеет четко выраженный максимум при концентрации 95–96 %. При С-алкили-

ровании пропиленом лучше использовать более концентрированную – 100–101 %-ную кислоту. Разбавление H_2SO_4 водой более интенсивно снижает активность катализатора, чем высоко-молекулярными соединениями. В этой связи рекомендуется тщательно осушать сырье и циркулирующие в системе углеводороды.

Соотношение серная кислота:сырье характеризует концентрации катализатора и сырья в реакционной смеси. Скорость процесса С-алкилирования в соответствии с законом действующих поверхностей должна описываться как функция от произведения концентраций кислоты и углеводородов на границе раздела фаз (то есть поверхностных концентраций). Соотношение катализатор:сырье должно быть в оптимальных пределах, при которых достигается максимальный выход алкилата высокого качества. Оптимальное значение этого отношения (объемного) составляет около 1,5.

Объемная скорость подачи сырья выражается отношением объема сырья, подаваемого в единицу времени, к объему катализатора в реакторе. Влияние этого параметра на результаты С-алкилирования во многом зависит от конструкции реактора и, поскольку процесс диффузионный, от эффективности его перемешивающего устройства. Если перемешивание недостаточно эффективное, то может оказаться, что не вся масса кислоты контактирует с углеводородным сырьем. Экспериментально установлено, что при оптимальных значениях всех остальных оперативных параметров продолжительность пребывания сырья в реакторе составляет 200–1200 с, что соответствует объемной скорости подачи олефинов $0,3 - 0,5 \text{ ч}^{-1}$.

Промышленные установки сернокислотного С-алкилирования. На отечественных установках сернокислотного С – алкилирования применяются реакторы двух типов, отличающиеся способом отвода выделяющегося тепла – охлаждением хладагентом (аммиаком или пропаном) через теплообменную поверхность и охлаждением за счет испарения избыточного изобутана. В первом случае в алкиляторе-контакторе вертикального или горизонтального типа, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых хладагент испаряется, пары которого направляют затем в холодильную установку, где они снова превращаются в жидкость.

На современных установках С-алкилирования большей мощности применяют более эффективные реакторы второго типа – горизонтальные каскадные, в которых охлаждение реакционной смеси осуществляется за счет частичного испарения изобутана, что облег-

чает регулирование температуры. Реактор представляет собой (рис.8.13) полый горизонтальный цилиндр, разделенный перегородками обычно на 5 секций (каскадов) с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт кислоты с сырьем. Бутилен подводится отдельно в каждую секцию, вследствие чего концентрация олефина в секциях очень мала, это позволяет подавить побочные реакции. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию, и эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Предпоследняя секция служит сепаратором, в котором кислота отделяется от углеводородов. Через последнюю перегородку перетекает продукт С-алкилирования, поступающий на фракционирование. Тепло реакции снимается частичным испарением циркулирующего изобутана и полным испарением пропана, содержащегося в сырье. Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации возвращают в реакцию зону.

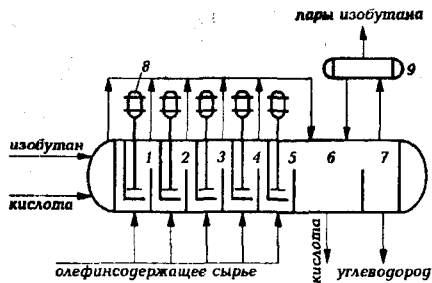


Рис. 8.13. Схема горизонтального каскадного реактора: 1-5 – секции реактора; 6,7 – отстойные зоны; 8 – мешалки; 9 – сепаратор

Применение каскадных реакторов, работающих по принципу «автоохлаждения», упрощает и удешевляет установки С-алкилирования, так как позволяет отказаться от хладагента. Ниже приводим сопоставительные выходные показатели С-алкилирования с двумя типами реакторов.

	Вертикальный контакт	Каскадный реактор
<i>Выход легкого алкилата, % масс., от суммарного алкилата (CA)</i>	90–93	93–96
<i>Удельный расход H_2SO_4, кг/т, CA</i>	200–250	60–100
<i>ОЧММ легкого алкилата</i>	90–91	92–95

Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного С-алкилирования представлена на рис. 8.14.

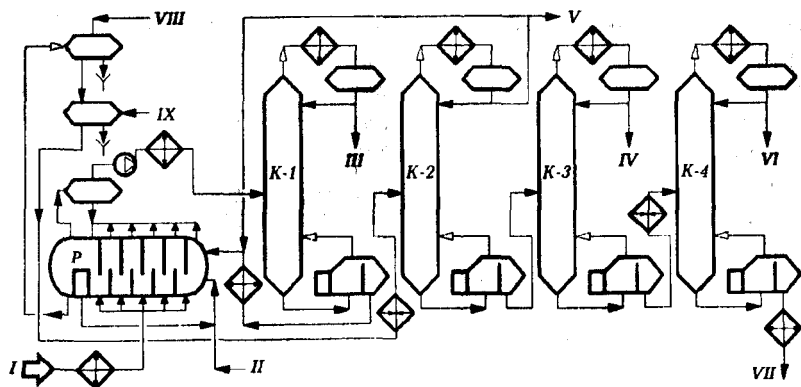


Рис. 8.14. Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного С-алкилирования: I – сырье; II – свежая кислота; III – пропан; IV – бутан; V – изобутан; VI – легкий алкилат; VII – тяжелый алкилат; VIII – раствор щелочи; IX – вода

Исходная углеводородная смесь после очистки от сернистых соединений и обезвоживания охлаждается испаряющимся изобутаном в холодильнике и поступает пятью параллельными потоками в смесительные секции реактора-алкилятора Р; в первую секцию вводятся циркулирующая и свежая серная кислота и жидкий изобутан. Из отстойной секции алкилятора выводятся продукты алкилирования, которые после нейтрализации щелочью и промывки водой направляются в колонну К-2 для отделения циркулируемого изобутана. При некотором избытке в исходном сырье предусмотрен его вывод с установки. Испарившиеся в реакторе изобутан и пропан через сепаратор Р-ресивер компрессором через холодильник подаются в колонну-депропанизатор К-1. Нижний продукт этой колонны – изобутан – через кипятильник и теплообменник присоединяется к циркулирующему потоку изобутана из К-2. Нижний продукт колонны К-2 поступает в колонну дегуанизатор К-3, а остаток К-3 – в колонну К-4 для перегонки суммарного алкилата. С верха этой колонны отбирается целевой продукт – легкий алкилат, а с низа – тяжелый алкилат, используемый обычно как компонент дизельного топлива.

Технологический режим С-алкилирования.

Секция С-алкилирования

Температура, °С	5-15
Давление, МПа	0,6-1,0
Мольное отношение изобутан:бутилены	(6-12):1
Объемное соотношение кислота:сырье	(1,1-1,5):1
Объемная скорость подачи олефинов, ч ⁻¹	0,3-0,5
Концентрация H ₂ SO ₄ по монограту	88-99

Секция ректификации

	К-1	К-2	К-3	К-4
Давление, МПа	1,6-1,7	0,7	0,4	0,12-0,13
Температура, °С				
верха	40-45	45-50	45-50	100-110
низа	85-100	95-100	130-140	200-220
Число тарелок	40	80	40	20

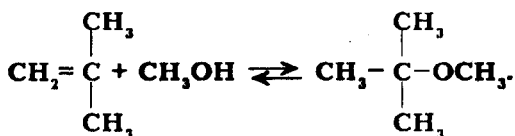
Материальный баланс С-алкилирования определяется составом перерабатываемого сырья. Ниже приводится материальный баланс С-алкилирования смеси бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций:

	Взято, % масс.	Получено, % масс.
Пропан	6,8	6,3
Пропилен	19,7	0,0
Изобутан	49,5	2,1
Бутилены	19,8	0,0
n-Бутан	4,2	4,5
Легкий алкилат (н.к.-195 °С)	-	83,1
Тяжелый алкилат (> 195 °С)	-	3,0
Потери	-	1,0
Всего	100	100

8.7.2. Каталитическое О-алкилирование метанола изобутиленом

Назначение процесса – производство высокооктанового кислородсодержащего компонента автобензина О-алкилированием мета-

нола изобутоном*:



Целевой продукт процесса – метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) – имеет следующие свойства:

Плотность, ρ_4^{20}	0,7405
Температура, °С	
кипения	55,2
замерзания	-108,6
Теплота испарения, кДж/кг	342,3
Октановое число	
исследовательский метод	115–135
моторный метод	98–101

МТБЭ, по сравнению с алкилатом, обладает более высоким октановым числом и низкой температурой кипения, что в совокупности позволяет повысить октановое число преимущественно головных фракций базового бензина, тем самым и равномерность распределения детонационной стойкости по его фракциям.

В товарные автобензины МТБЭ добавляют в количестве 5–15%. Эфирсодержащие бензины характеризуются дополнительно таким достоинством, как большая полнота сгорания и меньшая токсичность выхлопных газов.

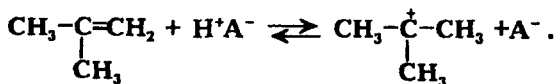
Для промышленного производства этого эффективного октаноповышающего компонента бензинов имеются достаточно широкие ресурсы метанола, получаемого из ненефтяного сырья (угля или древесины), а также изобутена на тех НПЗ, где имеются установки каталитического крекинга или пиролиза (после удаления из пирогаза диенов).

* О-алкилированием принято называть реакции введения алкильной группы по углерод-кислородной связи органического вещества. В то же время реакцию синтеза МТБЭ можно отнести и к разновидности реакций этерификации – образованию простых или сложных эфиров из спиртов и органических кислот (изобутен обладает слабой кислотностью, равной – 3,0 по Гаммету).

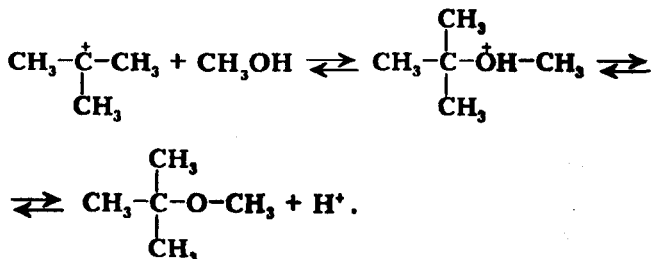
Первая промышленная установка производительностью 100 тыс. т/год по МТБЭ была пущена в 1973 г. в Италии. Затем аналогичные установки были введены в эксплуатацию в ФРГ в 1976 г. и США в 1980 г. С тех пор мировое производство МТБЭ непрерывно возрастало, особенно интенсивно в США, нефтепереработка которых характеризуется исключительно высокой насыщенностью процессами каталитического крекинга. Производство МТБЭ в 1990 г. составило в мире 7,5 млн т, в том числе в США – около 1,5 млн т.

Теоретические основы. Реакция синтеза МТБЭ из изобутилена и метанола протекает, как и С- алкилирование, по цепному карбений ионному механизму с выделением 66 кДж/моль тепла, а ее равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры.

1. Первой стадией О-алкилирования метанола изобутиленом является протонирование последнего гидрид ионом кислотного катализатора:



2. Образовавшийся третичный бутеновый карбениевый ион вступает в реакцию с метанолом (при его избытке):



3. Образовавшийся протон далее реагирует с изобутиленом, как и в стадии 1.

4. Причиной обрыва цепи может стать возврат протона к катализатору $\text{H}^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA}$.

Помимо основной целевой реакции О-алкилирования, при синтезе МТБЭ протекают следующие побочные реакции:

- димеризация изобутена с образованием **изооктилена**;
- гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с образованием изобутилового спирта;
- дегидроконденсация метанола с образованием деметилового эфира: $2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- если в углеводородном сырье содержится изоамилен, то при его О-алкилировании с метанолом образуется третичный амиловый эфир (ТАЭ);
- если в метаноле содержится этанол, то образуется этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ) и т.д.

Катализаторы О-алкилирования. Из предложенных гомогенных (серная, фосфорная, борная кислоты) и гетерогенных (оксиды алюминия, цеолиты, сульфогли и др.) кислотных катализаторов в промышленных процессах синтеза МТБЭ наибольшее распространение получили сульфированные ионообменные смолы. В качестве полимерной матрицы сульфокатионов используются полимеры различного типа: поликонденсационные (фенолформальдегидные), полимеризационные (сополимер стирола с дивинилбензолом), фторированный полиэтилен, активированное стекловолокно и некоторые другие. Самыми распространенными являются сульфокатиониты со стиролдивинилбензольной матрицей двух типов: с невысокой удельной поверхностью около $1 \text{ м}^2/\text{г}$ (дауэкс-50, КУ-2) и макропористые с развитой удельной поверхностью ($20 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$), такие, как амберлист-15, КУ-23 и др. Основные трудности, возникающие при использовании сульфокатионитов в промышленном синтезе МТБЭ, связаны с большим гидродинамическим сопротивлением катализаторного слоя. С целью получения необходимой совокупности катализирующих, массообменных и гидродинамических свойств разработан отечественный (в НИИМСК) высокоэффективный формованный ионитный катализатор КИФ-2, имеющий большие размеры гранул и высокую механическую прочность:

<i>Насыпная плотность, г/см³</i>	<i>0,55</i>
<i>Внешний вид</i>	<i>цилиндрические гранулы от темно-серого до черного цвета</i>
<i>Размер гранулы</i>	<i>$d = 4-6 \text{ мм}, l = 6-10 \text{ мм}$</i>
<i>Массовая доля влаги, %</i>	<i>50-60</i>
<i>Полная статическая обменная емкость (по 0,1 н NaOH), не менее</i>	<i>3,5 мг экв. Н⁺</i>
<i>Массовая доля свободной Н₂SO₄, не более</i>	<i>0,3</i>

Катализатор КИФ-2 характеризуется достаточно высокой активностью, продолжительным сроком службы, удобными размерами и формой гранул, позволяющей использовать его одновременно как ректификационную насадку. Сочетание реактора с ректификацией в одном реакционно-ректификационном аппарате позволяет:

- обеспечить практически полную конверсию за счет исключения термодинамических ограничений путем непрерывного вывода целевого продукта из зоны реакции*;

- проводить процесс при более низком давлении и более эффективно использовать тепло реакции для проведения процессов ректификации непосредственно в реакторе, снижая энергоемкость процесса;

- упростить аппаратное оформление и значительно сократить металлоемкость процесса и др.

Сырье. В качестве углеводородного сырья в процессах синтеза МТБЭ наибольшее применение получила бутан-бутиленовая фракция (ББФ) двух процессов – каталитического крекинга и пиролиза. Примерный состав этих фракций следующий (в % масс.):

Компонент	ББФ каталитического крекинга	ББФ пиролиза после очистки от бутадиена
ΣC_3	1,9	< 1,0
изобутан	32,0	2,0
n-бутан	10,0	12,0
бутен-1+бутен-2	44,4	37,0
изобутилен	10,0	48,0
ΣC_5	1,7	< 0,1

Ресурсы изобутилена для производств МТБЭ можно увеличить за счет n-бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах или газоконденсатах, используя процессы дегидрирования и последующей изомеризации бутиленов. Источником изобутиленов могут стать газы термодеструктивных или нефтехимических процессов, в частности, производств изобутилового спирта.

* При удалении из реакционной системы изобутен + метанол \rightleftharpoons МТБЭ продукта реакции МТБЭ скорость обратной реакции деалкилирования в результате снижения концентрации МТБЭ существенно замедляется, а скорость О-алкилирования, наоборот, возрастает. Это означает, что в реакционно-ректификационном аппарате по существу протекает необратимая реакция изобутен + метанол \rightarrow МТБЭ.

Вторым сырьевым реагентом процесса синтеза МТБЭ является метанол марки А (по ГОСТ 2222 – 78), имеющий следующие свойства:

1. Внешний вид	<i>бесцветная прозрачная жидкость</i>
2. Плотность, г/см ³	0,792
3. Температура кипения	64–65,5
4. Массовая доля, % масс.	
метанола	99,92
воды	0,05
свободных кислот <i>(в пересчете на муравьиную кислоту)</i>	0,015
альдегидов и кетонов <i>(в пересчете на ацетон)</i>	0,003
этилового спирта	0,0001

Основы управления процессом О-алкилирования метанола изобутиленом. Важными оперативными параметрами, влияющими на выход и качество МТБЭ, являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья и соотношение метанол:изобутен. Закономерность влияния этих параметров на синтез МТБЭ примерно идентичны влиянию их на процесс С-алкилирования изобутана бутенами. Ниже приводим оптимальные пределы режимных параметров синтеза МТБЭ:

<i>Температура в зоне реакции</i>	60–70 °С
<i>Давление</i>	0,7–0,75 МПа
<i>Объемная скорость подачи ББФ каталитического крекинга</i>	1,5 ч ⁻¹
<i>Соотношение метанол:изобутан</i>	10:1
<i>Кратность циркуляции метанола к изобутену</i>	9,4:1

При этих условиях в ректификационно-реакторном аппарате конверсия изобутилена составляет 99,5 % масс.

Технологическая схема отечественной установки О-алкилирования метанола изобутиленом представлена на рис. 8.15.

Процесс синтеза МТБЭ осуществляется в ректификационно-реакторном аппарате, состоящем из средней реакторной зоны, разделенной на 3 слоя катализатора, и верхней и нижней ректификационных зон с двумя тарелками в каждой. На уста-

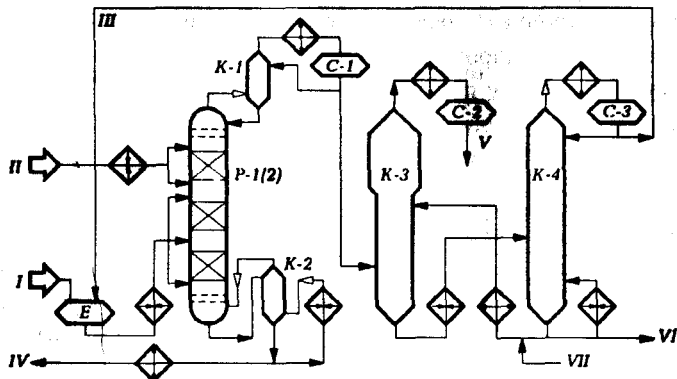


Рис. 8.15. Принципиальная технологическая схема установки получения метилтретбутилового эфира: I – сырье (бутан-бутиленовая фракция); II – свежий метанол; III – циркулирующий метанол; IV – метилтретбутиловый эфир; V – отработанная бутан-бутиленовая фракция; VI – сброс воды; VII – раствор щелочи

новке имеются два таких аппарата: на одном из них после потери активности катализатора (через 4000 ч работы) осуществляется предварительная очистка исходной сырьевой смеси от серо- и азотсодержащих примесей, а также для поглощения катионов железа, присутствующих в рециркулирующем метаноле вследствие коррозии оборудования. Таким образом, поочередно первый аппарат работает в режиме форконтактной очистки сырья на отработанном катализаторе, а другой – в режиме синтеза МТБЭ на свежем катализаторе. Катализатор после выгрузки из форконтактного аппарата (на схеме не показан) не подвергается регенерации (направляется на захоронение).

Исходная бутан-бутиленовая фракция с установки каталитического крекинга, подвергнутая демеркаптанизации, и циркулирующий метанол через емкость E поступают в верхнюю часть реактора форконтактной очистки. Очищенная смесь после нагрева в теплообменнике до 60 °С поступает в зону синтеза под каждый слой катализатора P-1(2). В верхнюю часть реакционной зоны во избежание перегрева катализатора подается также подогретый в теплообменнике до 50 – 60 °С свежий метанол.

Жидкие продукты реакции, состоящие из МТБЭ с примесью метанола и углеводов, выводятся из куба Р-1 (2) и направляются на сухую отпарку примесей в отпарную колонну К-2, снабженную паровым кипятильником. Целевой продукт – МТБЭ – выводится с куба К-2 и после теплообменников и холодильников откачивается в товарный парк.

Паровая фаза Р-1(2), состоящая из отработанной ББФ, метанола и из следов МТБЭ, поступает на конденсацию МТБЭ в колонну К-1, являющуюся по существу конденсатором смешения. Конденсированный МТБЭ возвращается на верхнюю тарелку Р-1(2) и выполняет функции холодного орошения.

С верха К-1 отводятся несконденсировавшиеся пары отработанной ББФ и метанола, которые после охлаждения и конденсации в холодильниках поступают в емкость-сепаратор С-1.

Разделение конденсата в С-1 на отработанную ББФ и метанол осуществляется экстракцией последнего водой в экстракторе К-3 (при температуре 40 °С и давлении 0,9 МПа). Отработанная ББФ, выводимая с верха К-3, после охлаждения в холодильниках давлением системы направляется в товарный парк и далее для последующей переработки (например, на С-алкилирование).

Отгонка циркуляционного метанола от воды производится в ректификационной колонне К-4 при давлении 0,02 – 0,06 МПа и температуре в кубе 120 °С и верха колонны ≈70°С. Метанол, выводимый с верха К-4, охлаждается и конденсируется в воздушных и водяных конденсаторах-холодильниках и собирается в рефлюксной емкости С-3. Часть метанола подается в качестве холодного орошения К-4, а остальная часть поступает в емкость Е.

Вода, выводимая из куба К-4, после охлаждения в теплообменнике и холодильнике подается в экстрактор К-3 для отмывки метанола от отработанной ББФ.

Материальный баланс установки синтеза МТБЭ следующий, % масс.:

Взято:		Получено:	
ББФ	95,0	МТБЭ	14,0
в т.ч. изобутилен	10,0	отработанная ББФ	85,0
свежий метанол	5,0	в т.ч. изобутилен	0,05
		потери	1,0
<hr/>		<hr/>	
Итого	100	Итого	100

Вопросы

1. Дайте определение катализу и классификацию катализаторов.
2. Каковы основные требования к гетерогенным катализаторам?
3. Укажите причины физической и химической дезактивации катализаторов.
4. Какова роль носителей гетерогенных катализаторов?
5. Дайте классификацию теорий катализа.
6. Укажите основные различия между физической и химической адсорбцией.
7. Перечислите наиболее важные для предвидения каталитического действия термодинамические и кинетические принципы и правила.
8. Дайте краткую характеристику основных положений теорий кислот и оснований.
9. Назовите катализаторы ионного (гетеролитического) катализа.
10. Каковы основные свойства и реакции карбений ионов?
11. Объясните физико-химическую сущность электронного (гомолитического) катализа и назовите катализаторы этого типа.
12. Какие процессы нефтепереработки осуществляются по бифункциональному катализу? Укажите состав катализаторов бифункционального действия.
13. Задача для творческого размышления : предложите катализатор для процесса каталитического пиролиза бензина.
14. Дайте определение науке макрокинетика химических процессов и вывод уравнения для расчета приведенной константы скорости реакций.

15. Назовите области гетерогенного реагирования и объясните влияние технологических параметров на режим гетерогенного реагирования.

16. Дайте определение закону действующих поверхностей и его математическое выражение.

17. Приведите вывод уравнения изотермы Лэнгмюра.

18. Сопоставьте и укажите основные отличия кинетических моделей гетерогенных реакций, основанных соответственно на законе действующих масс и законе действующих поверхностей.

19. Объясните сущность метода стационарных концентраций и рассмотрите пример составления с использованием этого метода кинетической модели для бимолекулярной каталитической реакции.

20. Каково целевое назначение каталитического крекинга? Назовите этапы эволюции этого процесса.

21. Каково влияние фракционного и химического состава сырья на процесс каталитического крекинга?

22. Какие процессы облагораживания сырья каталитического крекинга применяются в современной мировой нефтепереработке? Дайте им краткую характеристику.

23. Дайте характеристику цеолитам и промышленным катализаторам крекинга. Какова кристаллическая структура цеолитов?

24. Охарактеризуйте этапы совершенствования катализаторов крекинга.

25. Объясните химизм основных каталитических реакций крекинга: распада, изомеризации, циклизации, H-переноса, конденсации и т.д.

26. Объясните химизм и роль коксообразования и укажите типы образующегося при крекинге кокса.

27. Укажите по качеству продуктов преимущества каталитического крекинга перед термическим.

28. Объясните влияние оперативных параметров на качество и материальный баланс каталитического крекинга.

29. Каковы разновидности (по аппаратурному оформлению) современных процессов каталитического крекинга? Укажите их достоинства и недостатки.

30. Приведите принципиальную технологическую схему установки каталитического крекинга с лифт-реактором, ее технологический режим и материальный баланс.

31. Укажите целевое назначение и значение процесса каталитического C-алкилирования изобутана олефинами.

32. Объясните механизм каталитического C-алкилирования изобутана олефинами.

33. Сопоставьте по эффективности каталитического действия серную и фтористоводородную кислоты.

34. Объясните влияние качества сырья и оперативных параметров на процесс C-алкилирования.

35. Каковы разновидности промышленных установок C-алкилирования, их достоинства и недостатки?

36. Приведите принципиальную технологическую схему установки сернокислотного C-алкилирования, ее технологический режим и материальный баланс.

37. Укажите назначение процесса O-алкилирования метанола изобутиленом и основные товарные свойства целевого продукта.

38. Объясните механизм синтеза метилтретбутилового эфира (МТБЭ) и дайте характеристику катализатору процесса.

39. Объясните влияние основных оперативных параметров на каталитический процесс O-алкилирования.

40. Приведите принципиальную технологическую схему установки получения МТБЭ, ее технологический режим и материальный баланс.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

В нефтепереработке из каталитических гомолитических (окислительно-восстановительных) процессов промышленное применение получили следующие:

- 1) паровая конверсия углеводородов с получением водорода;
- 2) окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса);
- 3) окислительная демеркаптанизация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций;
- 4) гидрирование – дегидрирование нефтяных фракций.

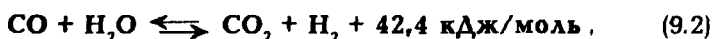
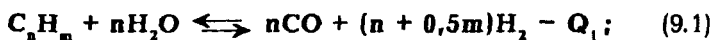
Ниже будут изложены теоретические основы и технология лишь первых трех из перечисленных выше каталитических процессов. Процессы гидрирования – дегидрирования, осуществляемые в среде водорода и относящиеся по этому признаку, а также по специфичности катализа к гидрогенизационным процессам, будут рассмотрены в следующей главе.

9.1. Теоретические основы и технология процессов паровой каталитической конверсии углеводородов

При углубленной или глубокой переработке сернистых и особенно высокосернистых нефтей того количества водорода, которое производится на установках каталитического риформинга, обычно не хватает для обеспечения потребности в нем гидрогенизационных процессов НПЗ. Естественно, требуемый баланс по водороду может быть

обеспечен лишь при включении в состав таких НПЗ специальных процессов по производству дополнительного водорода. Среди альтернативных методов (физических, электрохимических и химических) паровая каталитическая конверсия (ПКК) углеводородов является в настоящее время в мировой нефтепереработке и нефтехимии наиболее распространенным промышленным процессом получения водорода. В качестве сырья в процессах ПКК преимущественно используются природные и заводские газы, а также прямогонные бензины.

Конверсия углеводородного сырья C_nH_m водяным паром протекает по следующим уравнениям:



где n и m – число атомов соответственно углерода и водорода в молекуле углеводорода.

Естественно, что выход водорода будет тем больше, чем выше содержание его в молекуле углеводородного сырья. С этой точки зрения наиболее благоприятное сырье – метан, в молекуле которого содержится 25 % масс. водорода. Источником метана являются природные газы с концентрацией 94 — 99 % об. CH_4 . Для производства водорода выгодно также использовать дешевые сухие газы нефтепереработки.

Теоретические основы процесса ПКК углеводородов.

Реакция (9.1) является сильно эндотермической (при конверсии метана $Q_1 = 206,7$ кДж/моль) и, следовательно, термодинамически высокотемпературной. Вторая стадия процесса ПКК углеводородов (9.2) протекает с выделением тепла и термодинамически для нее более благоприятны низкие температуры. Поэтому на практике процессы ПКК проводят в две ступени при оптимальных для каждой из стадий температурах.

Давление оказывает отрицательное влияние на равновесие основной реакции конверсии метана и поэтому требуется более высокая температура для достижения одинаковой степени превращения углеводородного сырья. Тем не менее предпочитают проводить процесс под повышенным давлением, поскольку полученный водород используется затем в гидрогенизационных процессах, проводимых

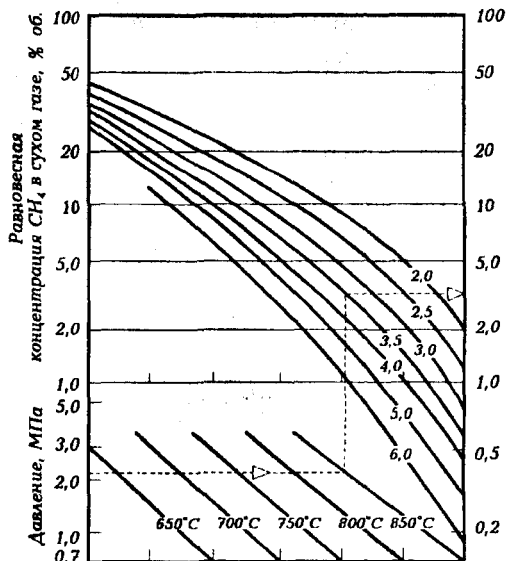
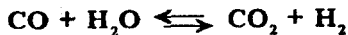
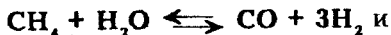


Рис. 9.1. Зависимости равновесной концентрации метана при паровой конверсии метана от температуры (цифры на нижних кривых), давления и мольного расхода водяного пара (цифры на верхних кривых)

сырья при температурах более 600 °С отсутствуют гомологи метана. Это обуславливается тем, что метан является наиболее термостойким углеводородом по сравнению с его гомологами. Поэтому равновесный состав продуктов паровой конверсии углеводородов при температурах свыше 600 °С обычно рассчитывают по константе равновесия реакций



по уравнениям соответственно*

$$\lg K_p^0 = 12,3 - 10800/T \text{ и}$$

$$\lg K_p^0 = -1,69 + 1867/T .$$

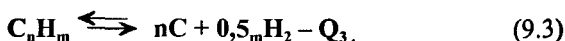
* Справедливым в интервале 800—1200 К.

под давлением. При этом снижаются затраты на компримирование газа и, кроме того, повышается производительность установки.

Помимо температуры и давления, на равновесие реакций (9.1) и (9.2) существенное влияние оказывает мольное отношение водяной пар (т.е. окислитель): углерод сырья ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$). Очевидно, что при увеличении отношения $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ сверх стехиометрического равновесия концентрация метана в газах конверсии будет снижаться (рис.9.1 и 9.2).

Установлено, что в продуктах паровой конверсии углеводородного

В процессе паровой конверсии углеводородов, помимо основных реакций (9.1) и (9.2), при определенных условиях возможно выделение элементарного углерода вследствие термического распада углеводорода по реакции



Вероятность выделения этого углерода возрастает при увеличении числа углеродных атомов (n) углеводорода, повышении давления и уменьшении отношения δ_{H_2O} . При этом наиболее опасен температурный режим 500 – 750 °С. При температурах свыше 750 °С углеобразование менее вероятно в результате усиления реакций газификации образовавшегося углерода водяным паром и диоксидом углерода. В этой связи промышленные процессы ПКК углеводородов проводят при двух- и более кратном избытке водяного пара против стехиометрически необходимого соотношения.

Паровая конверсия метана приемлемой скоростью и глубиной превращения протекает без катализатора при 1250–1350 °С. Катализаторы конверсии углеводородов предназначены не только для ускорения основной реакции, но и для подавления побочных реакций пиролиза путем снижения температуры конверсии до 800 – 900 °С. Как наиболее активные и эффективные катализаторы конверсии метана признаны никелевые, нанесенные на термостойкие и механически прочные носители с развитой поверхностью типа оксида алюминия. С целью интенсификации реакций газификации

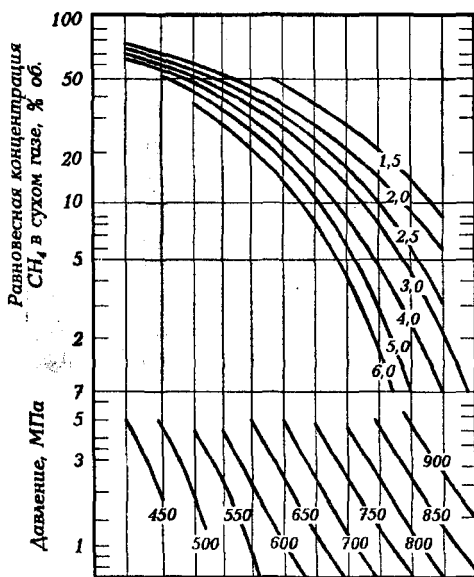


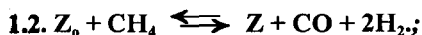
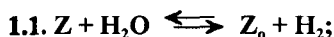
Рис. 9.2. Зависимости равновесной концентрации метана при паровой конверсии прямогонного бензина от температуры (цифры на нижних кривых), давления и мольного расхода водяного пара (цифры на верхних кривых)

фикации углерода в никелевые катализаторы в небольших количествах обычно вводят щелочные добавки (оксиды Ca и Mg).

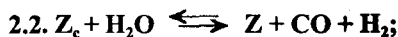
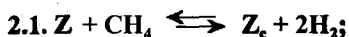
Паровую конверсию оксида углерода (9.2) проводят в две ступени: сначала при температуре 480 – 530 °С на среднетемпературном железохромовом катализаторе, затем при 400 – 450 °С на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе.

На основании многочисленных исследований механизма и кинетики (с использованием кинетических, адсорбционных, изотопных и других методов) установлено, что в процессе ПКК углеводородов протекают 2 типа гомолитических реакций через хемосорбцию реактантов на поверхности катализатора:

I. Окислительно-восстановительные реакции, включающие стадии окисления катализатора окислителями (H_2O , CO_2) и восстановления поверхностного окисла восстановителями (CH_4 , H_2 , CO):



II. Реакции углеобразования (карбидирования) – газификации, включающие стадии образования поверхностного углерода (карбида металла) метаном и оксидом углерода и газификации поверхностного углерода окислителями (H_2O , CO_2):



где Z – активный центр катализатора; Z_o и Z_c – центры катализатора, занятые хемосорбированным кислородом и углеродом соответственно.

Окислительно-восстановительные реакции. Из двух перечисленных выше типов реакций в гетерогенном катализе наиболее изучены окислительно-восстановительные. Они широко использовались как модельные реакции при разработке многих частных теорий катализа (промежуточных химических соединений Сабатье и

В.Н. Ипатьева, мультиплетной теории А.А. Баландина, активных ансамблей Н.И. Кобозева, неоднородной поверхности Р.З. Рогинского, химической концепции катализа Г.К. Борескова и др.) и в особенности при решении центральной проблемы в гетерогенном катализе – проблемы предвидения каталитического действия. Успешное ее решение позволит создать научную основу подбора оптимальных катализаторов и разработать единую теорию катализа, обладающую главным достоинством – способностью предсказывать, а не только удовлетворительно объяснять наблюдаемые отдельные факты.

В гетерогенном катализе к окислительно-восстановительным относят не только каталитические реакции, протекающие с участием окислителя и восстановителя, но и такие, как де- и гидrogenизационные, синтез Фишера – Тропша, синтез аммиака и другие, подчеркивающие общность их механизма (электронный катализ).

Среди исследователей механизма окислительно-восстановительных реакций мнения расходились преимущественно по двум аспектам катализа. Одни (А.А. Баландин, В.А. Ройтер) считали, что каталитическое превращение осуществляется путем одновременного взаимодействия молекул окислителя и восстановителя между собой и катализатором через образование ассоциативного (мультиплетного) комплекса. При этом предполагалось, что каталитический процесс протекает в адсорбированном слое без участия кислорода окисла металла.

Другие исследователи (Г.К. Боресков и соавт.) более доказательно утверждали, что окислительно-восстановительный каталитический процесс протекает стадийно посредством взаимодействия восстановителя с кислородом поверхности окисла металла и реокислении восстановленного катализатора окислителями, то есть каталитическая поверхность рассматривается как химический реагент (как это представлено выше в виде реакций I.1–3) Надо отметить, что старый железопаровой способ получения водорода был основан на периодическом осуществлении отдельных стадий конверсии природного газа.

С позиций стадийности окислительно-восстановительного катализа в работах Г.К. Борескова и его сотрудников последовательно развивалась концепция об энергии связи кислорода поверхностного окисла как факторе, существенно определяющем активность катализатора в реакциях окисления органических веществ. Ими установлено, что каталитическая активность возрастает с понижением

энергии связи кислорода, которая зависит от легкости изменения валентного состояния катиона металла в окисле, обусловливаемой его электронной структурой. Эти данные свидетельствуют о том, что лимитирующим этапом в окислительно-восстановительных реакциях является отрыв кислорода с поверхности катализатора. Установлено, что наиболее активными катализаторами реакций окисления органических веществ среди окислов переходных металлов являются окислы никеля, кобальта, меди и марганца, прочность связи кислорода в которых наиболее благоприятна для окислительного катализа (то есть энергия связи поверхностного кислорода в них близка к половине теплового эффекта катализируемой реакции). Не случайно, что катализаторы на их основе находят весьма широкое применение в нефтепереработке и нефтехимии.

Г.К. Боресковым установлено исключительно важное для теории и практики гетерогенного катализа явление изменения энергии активации реакции, а также энергии связи кислорода окисла в зависимости от степени окисления катализатора. Было обнаружено, что по мере удаления кислорода из окислов металлов энергия активации реакций их восстановления непрерывно возрастает. Это указывает на то, что поверхность катализатора неоднородна в отношении хемосорбции окислителя.

К настоящему времени экспериментальных фактов проявления неоднородности в системах с участием твердых фаз, а в частности, в адсорбции и гетерогенном катализе, накопилось настолько много, что становится невозможным их игнорировать в кинетических исследованиях. Классическая химия с ее законами о постоянстве состава и целочисленности валентных связей не в состоянии ныне удовлетворительно объяснить сущность этих фактов.

В химии твердых тел, металлов и растворов, а также в гетерогенном катализе все большую популярность в последнее время начинает завоевывать концепция Н.С. Курнакова о соединениях постоянного и переменного (стехио- и нестехиометрического) состава, названных им соответственно дальтонидами и бертоллидами. По его представлениям, бертоллиды – это своеобразные химические соединения переменного состава, формой существования которых является не молекула, а фаза, то есть химически связанный огромный агрегат атомов. Классическая теория валентности не применима для соединений бертоллидного типа, поскольку они характеризуются

переменной валентностью, изменяющейся непрерывно, а не дискретно. Перечисление огромного количества синтезированных к настоящему времени химических соединений показывает, что в химии более распространены соединения бертоллидного типа. В природе превалирует действие слабых химических преобразований, чем действие полновалентных связей.

В то же время он не противопоставляет между собой химии дальтонида и бертоллида, а утверждает о единстве прерывности и непрерывности при химических превращениях вещества как проявлении диалектического закона. Значительно легче и логичнее объяснять экспериментальные факты неоднородности, если принять, что поверхность твердого катализатора – это непрерывно изменяющийся бертоллид с широким набором энергии связи реагирующих веществ с катализатором.

Реакции углеобразования – газификации. Многие органические гетерогенные каталитические реакции, в том числе и реакции паровой конверсии углеводородов, сопровождаются процессами образования углистых веществ, отлагающихся на поверхности или объеме катализаторов и изменяющих их физико-химические и механические свойства.

По мнению А.П. Руденко, обобщившего многочисленные факты углеобразования в органическом катализе, углистое вещество можно рассматривать либо как продукт побочных каталитических реакций, либо как промежуточное соединение, принимающее непосредственное участие в каталитическом акте через стадии его образования и распада.

Установлено, что в зависимости от температурного режима процесса взаимодействия углеводородов на катализаторах происходит перемена модификации образующегося углерода. При температурах ниже 800 °С углерод отлагается не только на поверхности, но и в порах катализатора. Выделяющийся при этом углерод напоминает рыхлую аморфную сажу черного цвета. В результате происходит объемное зауглероживание и механическое разрушение катализатора. При температурах 900 °С и выше выделяется плотный слюдоподобный углерод, который покрывает тонкой пленкой наружную поверхность катализатора. В результате поверхностного зауглероживания не происходит механического разрушения катализатора.

Исследованиями С.Л. Кипермана с сотрудниками установлены следующие закономерности процесса углеобразования при взаимодействии метана на никеле:

1) хемосорбированный на никеле слой практически не содержит гомологов метана и состоит целиком из связанного никелем углерода в виде карбида;

2) в результате взаимодействия метана с никелем образуются поверхностные, так и объемные карбиды никеля;

3) хемосорбированный на никеле углерод характеризуется химической неоднородностью, заключающейся в различной прочности связи углерода с никелем. По мере увеличения степени покрытия катализатора хемосорбированным углеродом энергия активации хемосорбции метана и реакции его распада непрерывно возрастают.

Протекание реакций углеобразования имеет место при взаимодействии Ni, Fe, Co и других карбидообразующих металлов не только метаном и его гомологами, но и оксидом углерода.

Интересно отметить, что в процессах синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода, являющихся обратными по отношению к процессам конверсии, наибольшее распространение нашли именно катализаторы на основе никеля, кобальта и железа. Причем на никеле преимущественно протекают реакции синтеза метана, а не его гомологов или олефинов. На способности никеля катализировать реакции метанирования основан процесс доочистки газов паровой конверсии от следов оксида углерода.

Пример этих двух каталитических процессов – процессов конверсии и синтеза Фишера-Тропша – наглядно подтверждает справедливость и применимость принципа обращения (инверсии) стадий гетерогенного катализа. В этой связи вполне закономерно, что относительно механизма этих процессов дискуссионными являлись почти аналогичные теории. Так, применительно к синтезам Фишера – Тропша и каталитической конверсии метана (Фишер и Тропш, Крексфорд, Россини и Гордон, А.А. Анисоньян и Н.П. Володько) предлагались карбидные теории. В соответствии с карбидной теорией, каталитическая реакция метана с водяным паром или диоксидом углерода протекает в две стадии: в первой идет реакция распада метана, а во второй – газификация хемосорбированного углерода с H_2O или CO_2 (как это представлено реакциями II. 1-3).

Однако надо отметить, что сторонниками чистой окислительно-восстановительной теории допускалось игнорирование протекания реакций карбидирования и газификации.

Таким образом, из анализа вышеприведенных фактов, а также из известного принципа независимости реакций Оствальда, заключающегося в том, что «если в среде протекает одновременно несколько реакций, то они идут так, как будто бы каждая протекала отдельно», следует, что каталитические реакции окисления – восстановления, карбидирования – газификации, протекающие каждая в отдельности, протекают и в совокупности в условиях каталитической конверсии углеводородов.

Следовательно, предложенные схемы не исключают, а дополняют друг друга и являются составной частью сложного многостадийного процесса каталитической конверсии углеводородов.

Технологическая схема установки паровой каталитической конверсии при давлении 2,0 – 2,5 МПа показана на рис. 9.3.

Традиционный процесс производства водорода этим методом включает следующие основные стадии:

- очистку сырья от сероводорода и сероорганических соединений;
- каталитическую конверсию сырья;
- двухступенчатую конверсию оксида углерода;

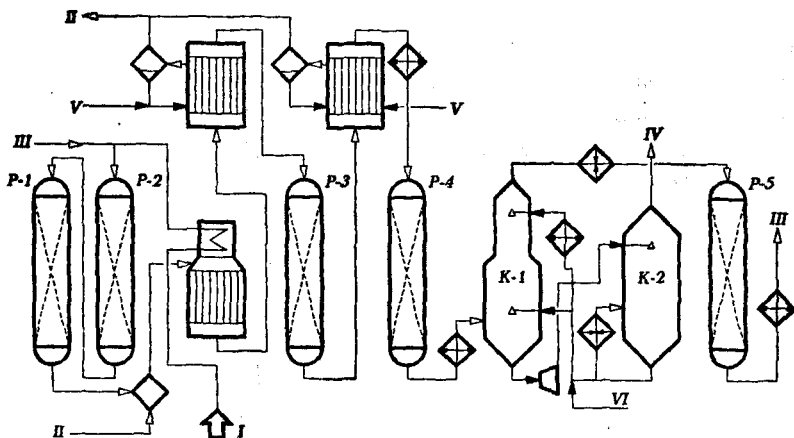


Рис. 9.3. Принципиальная технологическая схема установки для производства водорода: I – сырье; II – водяной пар; III – водород; IV – двуокись углерода; V – вода; VI – водный раствор карбоната калия

– очистку технологического газа от диоксида углерода абсорбцией водным раствором карбоната калия;

– метанирование остатков оксида углерода.

Сырье (природный или нефтезаводской газ) сжимается компрессором до 2,6 МПа, подогревается в подогревателе, в конвекционной секции печи-реакторе до 300 – 400 °С и подается в реакторы Р-1 и Р-2 для очистки от сернистых соединений. В Р-1, заполненном алюмокобальтмолибденовым катализатором, осуществляется гидрогенолиз сернистых соединений, а в Р-2 – адсорбция образующегося сероводорода на гранулированном поглотителе, состоящем в основном из оксида цинка (481 – Zn, ГИАП— 10 и др.) до остаточного содержания серы в сырье до < 1 ppm. В случае использования в качестве сырья бензина последний подают насосом и на входе в Р-1 смешивают с водородсодержащим газом.

К очищенному газу в смесителе добавляют перегретый до 400 – 500 °С водяной пар, и полученную парогазовую смесь подают в печь паровой конверсии. Конверсия углеводородов проводится при 800 – 900 °С и давлении 2,2 – 2,4 МПа в вертикальных трубчатых реакторах, заполненных никелевым катализатором и размещенных в радиантной секции печи в несколько рядов и обогреваемых с двух сторон теплом сжигания отопительного газа. Отопительный газ подогревают до 70–100 °С, чтобы предотвратить конденсацию воды и углеводородов в горелках. Дымовые газы с температурой 950–1100 °С переходят из радиантной секции в конвекционную, где установлен подогреватель сырья и котел-утилизатор для производства и перегрева водяного пара.

Конвертированный газ направляется в котел-утилизатор, где охлаждается до 400–450 °С и подается на 1-ю ступень среднетемпературной конверсии оксида углерода над железохромовым катализатором (Р-3). После охлаждения до 230–260 °С в котле-утилизаторе и подогревателе воды парогазовая смесь далее поступает на II ступень низкотемпературной конверсии монооксида углерода в реактор Р-4 над цинкхроммедным катализатором.

Смесь водорода, диоксида углерода и водяного пара охлаждают затем в теплообменниках до 104 °С и направляют на очистку от CO₂ в абсорбер К-1 горячим раствором K₂CO₃.

Диоксид углерода удаляют регенерированным раствором карбоната калия в две ступени. На I ступень для абсорбции основной час-

ти CO_2 подают более горячий раствор K_2CO_3 в середину абсорбера. Доочистку от CO_2 проводят в верхней части абсорбера, куда подается охлажденный в теплообменниках до $60 - 80^\circ\text{C}$ раствор K_2CO_3 .

Насыщенный диоксидом углерода раствор K_2CO_3 поступает в турбину, где давление его снижается с 2,0 до 0,2 – 0,4 МПа и направляется в регенератор К-2. В результате снижения давления и дополнительного подвода тепла в куб К-2 из раствора десорбируется диоксид углерода. Регенерированный раствор K_2CO_3 возвращается в цикл.

Водородсодержащий газ из абсорбера К-1, подогретый в теплообменнике до 300°C , поступает в реактор метанирования Р-5, заполненный никелевым катализатором, промотированный оксидами Mg и Ст. После метанирования водород охлаждается в теплообменниках и холодильниках до $30-40^\circ\text{C}$ и компрессорами подается потребителю.

9.2. Окислительная конверсия сероводорода в элементарную серу (процесс Клауса)

Сероводород, получаемый с гидрогенизационных процессов переработки сернистых и высокосернистых нефтей, газоконденсатов и установок аминной очистки нефтяных и природных газов, обычно используют на НПЗ для производства элементарной серы, иногда для производства серной кислоты.

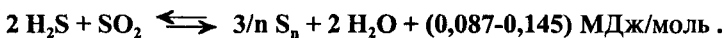
Наиболее распространенным и эффективным промышленным методом получения серы является процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода Клауса.

Процесс Клауса осуществляется в две стадии:

1) стадия термического окисления сероводорода до диоксида серы



2) стадия каталитического превращения сероводорода и диоксида серы



По реакции 1 расходуется до 70 % масс. сероводорода и при этом выделяется значительное количество тепла, которое перед каталитической стадией должно быть утилизировано. Тепло, выделяющееся

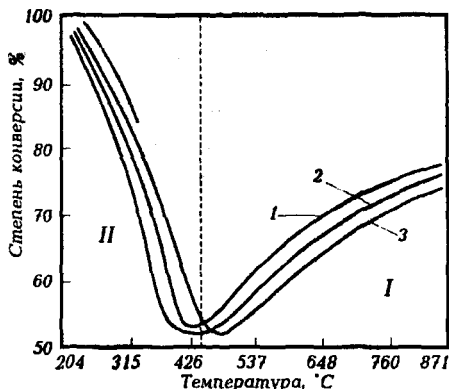


Рис. 9.4. Зависимость степени конверсии H_2S в серу от температуры при различном давлении паров в системе: 1—0,05 МПа; 2—0,1 МПа; 3—0,2 МПа; 4—0,1 МПа (из газа удалена вся сера); I — зона свободнопламенного горения; II — зона реакции на катализаторе

ся по реакции 2 (1/5 от всего тепла), позволяет вести каталитический процесс при достаточно низких температурах и большой объемной скорости без системы съема тепла.

Процесс термического окисления H_2S осуществляют в основной топке, смонтированной в одном агрегате с котлом-утилизатором. Объем воздуха, поступающего в зону горения, должен быть строго дозирован, чтобы обеспечить для второй стадии требуемое соотношение SO_2 и H_2S (по стехиометрии реакции 2 оно должно быть 1:2). Темпера-

тура продуктов сгорания при этом достигает 1100–1300 °C в зависимости от концентрации H_2S и углеводородов в газе.

Вывод серы из реакционной системы, образовавшейся при реакции 2, благоприятствует увеличению степени конверсии H_2S до 95%. Поэтому стадию каталитической конверсии принято проводить в две ступени с выводом серы на каждой ступени.

Зависимость степени конверсии H_2S в серу от температуры и давления на обеих стадиях представлена на рис. 9.4. На графике показаны две зоны, разделенные пунктиром: высокотемпературная термического окисления (870–426 °C) и низкотемпературная каталитическая (426–204 °C).

Элементарная сера существует в различных модификациях — S_2 , S_6 и S_8 ; при высоких температурах газообразная сера в основном состоит из S_2 , а при снижении температуры она переходит в S_6 , затем в S_8 . Жидкая сера представлена преимущественно модификацией S_8 .

В высокотемпературной зоне с повышением давления степень превращения H_2S в серу снижается. В каталитической зоне повышение давления, наоборот, ведет к увеличению степени конверсии, так как давление способствует конденсации элементарной серы и более

полному выводу из зоны реакции. На практике увеличение степени конверсии H_2S достигается применением двух или более реакторов-конверторов с удалением серы конденсацией и последующим подогревом газа между ступенями. При переходе от одного реактора к другому по потоку газа температуру процесса снижают.

Традиционным катализатором в процессах Клауса вначале являлся боксит. На современных установках преимущественно применяют более активные и термостабильные катализаторы на основе оксида алюминия.

Технологическая схема установки производства серы по методу Клауса приведена на рис. 9.5.

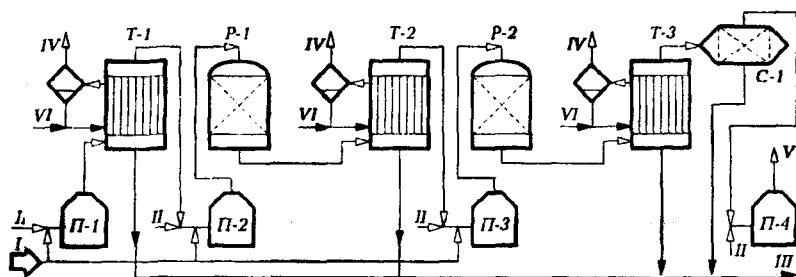


Рис. 9.5. Принципиальная технологическая схема установки получения серы из сероводорода по методу Клауса: I – сероводород; II – воздух; III – сера; IV – водяной пар; V – газы дожила; VI – конденсат

Продукты термической конверсии H_2S из печи-реактора П-1 проходят котел-утилизатор Т-1, где они охлаждаются до $\approx 160^\circ C$ (при которой жидкая сера имеет вязкость, близкую к минимальной). Сконденсированная сера поступает через гидрозатвор в подземный сборник серы. В Т-1 генерируется водяной пар с давлением 0,4 – 0,5 МПа, используемый в пароспутниках серопроводов. Далее в реакторах Р-1 и Р-2 осуществляется двухступенчатая каталитическая конверсия H_2S и SO_2 с межступенчатым нагревом газов в печах П-2 и П-3 и утилизацией тепла процесса после каждой ступени в котлах-утилизаторах Т-2 и Т-3. Сконденсированная в Т-2 и Т-3 сера направляется в сборник серы.

Газы каталитической конверсии второй ступени после охлаждения в котле-утилизаторе Т-3 поступают в сепаратор-скруббер со слоем насадки из керамических колец С-1, в котором освобождаются от механически унесенных капель серы.

Отходящие из сероуловителя газы направляют в печь П-4, работающую на топливном газе, где при 600 – 650 °С дожигают непрореагировавшие соединения серы в избытке воздуха.

Жидкая сера из подземного сборника откачивается насосом на открытый наземный склад комовой серы, где она застывает и хранится до погрузки в железнодорожные вагоны.

Технологический режим установки

Давление избыточное, МПа	0,03–0,05
Температура газа, °С	
в печи-реакторе П-1	1100–1300
на выходе из котлов-утилизаторов	140–165
на входе в Р-1	260–270
на выходе из Р-1	290–310
на входе в Р-2	225–235
на выходе из Р-2	240–250
в сепараторе С-1	150

Сера широко применяется в народном хозяйстве – в производстве серной кислоты, красителей, спичек, в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности и др.

9.3. Окислительная демеркаптанзация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций

Для сырьевой базы отечественной нефтепереработки характерно непрерывное увеличение за последние годы и в перспективе объемов добычи и переработки новых видов нефтей и газовых конденсатов из месторождений, прилегающих к прикаспийской впадине. Ряд из них, например, Оренбургский, Карачаганакский и Астраханские газоконденсаты, характеризуются аномально высоким содержанием в них меркаптанов (40 – 70 % от общего содержания серы) при относительно низком содержании общей серы (0,8 – 1,5%). По этому признаку (табл. 9.1) их выделяют в особый класс меркаптансодержащего сильно коррозионно-активного углеводородного сырья. Меркаптановая сера, обладающая неприятным запахом, вызывающая

Некоторые показатели качества меркаптано-содержащих газоконденсатов и их бензиновой ($C_5 - 180^\circ C$) фракции

Газоконденсат	Содержание, % масс.					
	фракций		меркаптановой (S_M) и общей (S_o) серы			
	$C_5-200^\circ C$	$C_5-350^\circ C$	в газоконденсате		во фракции $C - 180^\circ C$	
			S_o	S_M	S_o	S_M
Оренбургский	95	100	1,2	0,8	0,9	0,6
Карачаганакский	50,6	83	0,8	0,3	0,4	0,25
Астраханский	49,2	79,8	1,46	0,34	0,43	0,25

интенсивную коррозию оборудования и отравляющая катализаторы, концентрируется преимущественно в головных фракциях газоконденсатов – сжиженных газов и бензинах.

В отечественной и зарубежной нефтезаводской практике часто используют, помимо гидроочистки, процессы окислительной каталитической демеркаптанизации сжиженных газов – сырья алкилирования и бензинов, реже авиакеросинов. Среди них наибольшее распространение получили процессы «Бендер» и «Мерокс».

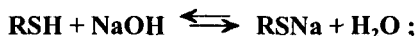
Процесс «Бендер» используется для очистки газовых бензинов и бензинов прямой гонки и термодеструктивных процессов, а также реактивного топлива от меркаптанов при малом их содержании в сырье (не более 0,1 %). Очистка заключается в превращении меркаптанов в менее активные дисульфиды на неподвижном слое катализатора – сульфид свинца. Очищаемое сырье смешивается в смесителе с воздухом и циркулирующим раствором щелочи, нагревается до температуры $30 - 60^\circ C$ (в зависимости от типа сырья) и проходит снизу вверх слои катализатора в двух последовательных реакторах. Отработанный воздух и раствор щелочи отделяются от очищенного сырья соответственно в сепараторе и отстойнике.

Очищенные по процессу «Бендер» дистилляты выдерживают жесткие испытания на «докторскую пробу» и коррозионность (медную пластинку). Реактивное топливо в ряде случаев не уступает по качеству гидроочищенному.

Срок службы катализатора определяется содержанием меркаптанов в сырье (до 1,5 лет и более); при потере активности катализатор легко регенерируется в заводских условиях.

Процесс «Мерокс» применяется преимущественно для демеркаптанализации сжиженных газов и бензинов. Процесс окислительной демеркаптанализации сырья осуществляется в следующие три стадии:

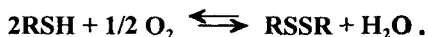
1) экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щелочи:



2) превращение меркаптидов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:



3) перевод неэкстрагированных щелочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:



Наиболее активными и распространенными катализаторами процесса «Мерокс» являются фталоцианины кобальта (металлоорганические внутрикомплексные соединения – хелаты) в растворе щелочи или нанесенные на твердые носители (активированные угли, пластмассы и др.).

Технологическая схема представлена на рис. 9.6.

Исходное меркаптансодержащее сырье предварительно очищается от сероводорода и органических кислот в колонне 1 промывкой раствором щелочи, затем поступает в экстрактор К-2, где из него раствором щелочи экстрагируются низкомолекулярные меркаптаны. Экстрактный раствор из К-2 поступает в реактор Р-1, где производится ката-

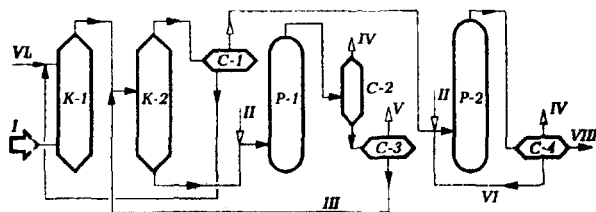


Рис. 9.6. Принципиальная технологическая схема процесса каталитической окислительной демеркаптанализации углеводородного сырья «Мерокс»: I – сырье; II – воздух; III – регенерированный раствор щелочи («Мерокс»); IV – отработанный воздух; V – дисульфиды; VI – циркулирующий раствор щелочи («Мерокс»); VI – свежая щелочь; VIII – очищенный продукт

литическое окисление меркаптидов натрия в дисульфиды кислородом воздуха с одновременной регенерацией раствора щелочи (или раствора «Мерокс» в случае применения раство-

римого катализатора). Реакционная смесь далее проходит сепараторы С-2 и С-3 для отделения отработанного воздуха и дисульфидов, после чего регенерированный раствор щелочи (или «Мерокса») возвращается в экстрактор К-2.

Очищенное от низкомолекулярных меркаптанов сырье (рафинатный раствор) поступает в сепаратор щелочи С-1, далее в реактор Р-2 для перевода высокомолекулярных меркаптанов, не подвергшихся экстракции в К-2, в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха. Реакционная смесь из Р-2 поступает в сепаратор С-4, где разделяется на отработавшийся воздух, циркулирующий раствор щелочи («Мерокс») и очищенный продукт.

Для очистки низкомолекулярных фракций (например, сырья алкилирования), не содержащих высокомолекулярных меркаптанов, используется упрощенный (экстракционный) вариант процесса, где стадия дополнительной окислительной демеркаптанизации в реакторе 2 исключена.

Ниже приведены данные по содержанию меркаптанов после окислительной демеркаптанизации различного сырья в процессе «Мерокс»:

Содержание меркаптанов, г/т

	В сырье	В очищенном продукте
Сжиженный газ	1500	5
Бензин термического крекинга	2000	5
Бензин каталитического крекинга	200	5
Керосин	100	отрицательная докторская проба

9.4. Производство водорода парокислородной газификацией твердых нефтяных остатков

На любом НПЗ при углубленной переработке нефти образуются в больших количествах (около 15–20 % от нефти) твердые при комнатной температуре остатки, такие, как асфальты деасфальтизации и гудроны глубоковакуумной перегонки, которые до настоящего времени не находят достаточно квалифицированного применения. Применение их в качестве сырья для получения нетопливных нефтепро-

дуктов, таких, как битум, пек, связующее и другие углеродистые материалы, осуществляется в значительно меньших объемах, чем количество образующихся твердых нефтяных остатков.

Дальнейшая безостаточная переработка нефти может быть осуществлена лишь химической переработкой твердых нефтяных остатков с получением синтетических жидких топлив, энергетических или технологических газов, водорода и т.д. Для этих целей применимы давно используемые и отработанные технологические процессы переработки твердых горючих ископаемых (углей, сланцев, антрацитов). Из многообразия используемых в углепереработке способов (полукоксование, средне- и высокотемпературное коксование, газификация, гидрогенизация и др.) применительно к нефтепереработке более предпочтительны и эффективны процессы газификации. Именно посредством газификации твердых нефтяных остатков решаются в последние годы проблемы глубокой переработки нефти с получением высококачественных малосернистых моторных и котельных топлив на ряде НПЗ зарубежных стран (США, Западной Европы и Японии). При этом процессы газификации используют преимущественно для производства водорода, потребность в котором резко возрастает по мере повышения глубины переработки нефти.

Газификацией называют высокотемпературный некаталитический процесс взаимодействия органической массы твердых или жидких горючих ископаемых с окислителями с получением горючих газов (CO , H_2 , CH_4). В качестве окислителей – газифицирующих агентов – используют кислород, воздух, водяной пар, диоксид углерода и их смеси.

Состав генераторного газа и, следовательно, целевое назначение процессов газификации определяется видом применяемого дутья (т.е. составом газифицирующего агента). По виду дутья различают:

1) процессы паровоздушной (или парокислородовоздушной) газификации, в которых получают азотсодержащий генераторный газ, применяемый как энергетическое топливо или технологический газ для синтеза аммиака (после конверсии оксида углерода и очистки от CO_2);

2) процессы парокислородной газификации, в которых получают смесь оксида углерода и водорода с небольшим количеством метана, используемая как химическое сырье в производстве метанола, синтетических жидких топлив, спиртов и т.п., или получают только водородсодержащий газ после полной конверсии оксида углерода и очистки от CO_2 .

Впервые промышленная реализация газификации твердых топлив была осуществлена в 1835 г. в Великобритании с целью получения вначале так называемого «светильного газа», затем энергетического топлива для тепловых и электростанций, а также технологических газов для производства водорода, аммиака, метанола, альдегидов и спиртов посредством оксосинтеза и синтеза жидких углеводов по Фишеру и Тропшу. К середине XX в. газогенераторный процесс получил широкое развитие в большинстве промышленно развитых стран мира.

Промышленное производство синтетических жидких топлив было освоено в 30-х гг. в Германии, которая обладала значительными запасами дешевых бурых углей. В 1943–1944 гг. работало 14 промышленных установок, на которых осуществлялась каталитическая гидрогенизация твердых горючих ископаемых под давлением. Суммарная производительность этих установок достигла 4 млн т/г. Кроме того, работали установки по производству углеводов из CO и H₂, получаемых при газификации угля, суммарной производительностью около 600 тыс. т/г.

В послевоенный период (1946–1952 гг.) установки по производству жидких и газообразных топлив из твердых горючих ископаемых были построены в ряде стран мира. Например, в бывшем СССР в 50-е гг. работало свыше 350 газогенераторных станций, на которых было установлено около 2500 газогенераторов. Эти станции вырабатывали ежегодно 35 млрд м³ энергетических и технологических газов. В последующие годы «нефтяного бума» в мире производство продуктов газификации твердых горючих ископаемых из-за утраты конкурентоспособности повсеместно (за исключением ЮАР) было прекращено. Однако в последние годы в связи с сокращением ресурсов нефтяного и газового сырья синтетические топлива начинают вновь рассматриваться как одна из существенных составляющих топливно-энергетического баланса. В 90-х гг. технология газификации твердых горючих ископаемых «проникла» в нефтепереработку. Так, и настоящее время в мире эксплуатируется несколько десятков установок по парокислородной газификации твердых нефтяных остатков под названием «Покс», целевым назначением которых является производство водорода для гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефти.

При взаимодействии углерода топлива (твердого нефтяного остатка) с газифицирующими агентами (O_2 , H_2O , CO_2) при высокой температуре протекают следующие гетерофазные реакции:

1. $C + O_2 = CO_2 + 394,4$ МДж/кмоль углерода;
2. $2 C + O_2 = 2 CO + 218,8$ МДж/кмоль углерода;
3. $C + H_2O = CO + H_2 - 132,6$ МДж/кмоль углерода;
4. $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2 - 89,5$ МДж/кмоль углерода;
5. $C + CO_2 = 2 CO - 175,8$ МДж/кмоль углерода;
6. $C + 2H_2 = CH_4 + 87,4$ МДж/кмоль углерода;
7. $CO + H_2O = CO_2 + H_2 + 42,4$ МДж/кмоль.

Сочетание всех этих реакций и определяет состав образующегося генераторного газа. Газифицирующий агент – кислород – подается в процессе в количестве, достаточном для поддержания требуемой температуры газификации (1300–1600 °С при жидком золоудалении и 900–1000 °С при твердом (сухом) золоудалении). Высокий выход целевых компонентов генераторного газа (CO и H_2) обеспечивается главным образом за счет реакций (3, 4, 5, 7) с участием преимущественно водяного пара. Термодинамический анализ показывает, что равновесие всех реакций, протекающих с участием кислорода, практически полностью смещено вправо. Следовательно, в равновесной газовой смеси не может быть свободного кислорода. Поскольку для равновесия эндотермических реакций благоприятна высокая температура, то с повышением температуры возрастает выход целевых компонентов в генераторном газе по реакциям (3, 4, 5). Роль реакций метанообразования в некаталитических процессах газификации очень мала. Что касается других реакций, то нетрудно убедиться, что они являются линейными комбинациями остальных. Так, реакция (4) является комбинацией (5) и (7), а реакция (2) представляет собой сумму реакций (1) и (5). Для расчета равновесного состава генераторного газа при заданном расходе кислорода достаточно составить и решить 2 уравнения равновесия реакций (3) и (5) и два уравнения материального баланса по водороду и кислороду. Расход кислорода на процесс рассчитывается из теплового баланса газогенератора.

За более чем вековую историю развития было разработано и внедрено множество вариантов промышленных процессов газификации твердых топлив (шахтная, так называемая слоевая газификация, как

газогенераторы Лурги, газификация в псевдоожиженном слое, например, по методу Винклер и др.).

Одним из наиболее эффективных современных способов газификации твердых топлив является метод Копперса–Тотцека, заключающийся в проведении процесса в потоке пылевидного топлива. Схема газогенератора этого типа приведена на рис. 9.7. Он представляет собой горизонтальную реакционную камеру, футерованную изнутри термостойким материалом, охлаждаемую снаружи водой с получением пара низкого давления. Форсунки («горелочные головки») для подачи исходных веществ размещены в расположенных друг против друга реакционных камерах. Пылевидный уголь (с размером частиц $\sim 0,1$ мм) потоком азота подается в расходные бункера 1, откуда шнеком направляется в форсунки 3, захватывается потоком кислорода и водяного пара и распыляется в камеру 2. Соотношение по-

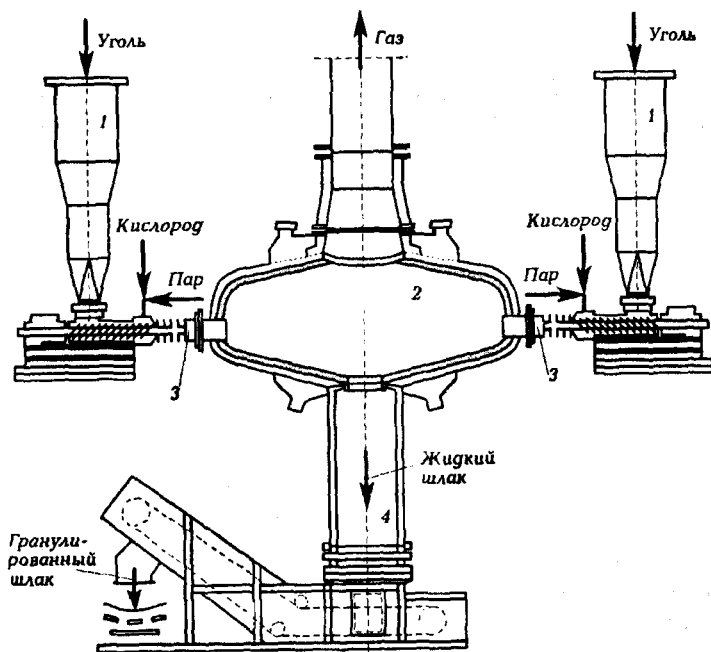


Рис. 9.7. Газогенератор для пылевидного угля системы Копперс–Тотцек: 1 – бункера-дозаторы; 2 – камера газогенератора; 3 – форсунки; 4 – узел отвода жидкого шлака и его грануляции

токов: на $1 \text{ м}^3 \text{ O}_2 + 0,05 - 0,5 \text{ кг}$ пара. Зола отводится в жидком виде. Поэтому температура в камере 2 составляет $1500-1600 \text{ }^\circ\text{C}$. В реакционной камере достигается высокая степень превращения органической части угля с образованием смеси газов CO_2 , CO , H_2 , H_2O и H_2S с составом, близким к равновесному. При охлаждении генераторного газа не выделяются органические вещества, поэтому упрощается очистка газа и воды. Зола в жидком виде выводится из нижней части реакционной камеры, охлаждается и удаляется в виде гранулированного шлака.

Газ охлаждается в котле-утилизаторе, при этом образуется пар давлением до 10 МПа. Газ далее охлаждается, промывается циркулирующей водой для удаления частиц пыли и направляется на следующие стадии очистки и переработки.

Развитием метода Копперс–Тотцека являются газогенераторы пылевидного угля по методу Тексако. Принципиальная его особенность заключается в проведении газификации под давлением. Измельченный уголь подают в реакционную камеру газогенератора не шнеком, а насосом высокого давления в виде водной суспензии (соотношение вода: уголь = 0,8:1,5). Газификация осуществляется подачей насосом жидкого кислорода. Температура в газогенераторе $1100-1500 \text{ }^\circ\text{C}$ поддерживается в зависимости от температуры плавления золы, которая выводится из системы в расплавленном состоянии. Зола охлаждается водяным паром, гранулируется и через шлюз выводится из системы.

Формально подача в газогенератор воды снижает тепловой к.п.д. газогенератора. Однако благодаря этому способу отпадает необходимость применения водяного пара в процессе газификации, а пар из котла-утилизатора подается во внешнюю сеть. Для приготовления суспензии можно использовать загрязненные сточные воды, так как в газогенераторе любая органическая примесь превращается в CO и H_2 . Поэтому этот процесс может использоваться и для ликвидации сточных вод и выбросов, а также для переработки различных жидких и твердых отходов.

Газогенераторы системы Тексако приняты в качестве основного реакционного аппарата в широко распространенных в последние годы в процессах газификации твердых нефтяных остатков «Покс» с получением водорода для гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефти.

В процессе «Покс» последующая каталитическая переработка и очистка генераторного газа осуществляются способами, аналогичными используемым на НПЗ процессам каталитической паровой конверсии углеводородного сырья. Кроме того, в этом процессе для выделения водорода из генераторного газа применяется мембранная технология, что значительно снижает эксплуатационные затраты.

При необходимости значительного сокращения выпуска котельного топлива на НПЗ и решении проблемы дальнейшего углубления переработки нефти возникает «тупиковая» ситуация с утилизацией твердых нефтяных остатков с неприемлемо высоким для каталитических процессов содержанием металлов. Для эффективной переработки таких отходов более целесообразны некаталитические высокотемпературные процессы типа «Покс», в которых «избыток» углерода превращается в легко перерабатываемые технологические газы.

Можно отметить следующие наиболее важные достоинства процессов парокислородной газификации твердых нефтяных остатков «Покс»:

1) возможность безотходной и экологически эффективной переработки трудно утилизируемых высококонцентрированных нефтяных остатков;

2) возможность производства водорода для гидрогенизационных процессов в количестве, полностью обеспечивающем потребности НПЗ при глубокой переработке нефти;

3) возможность производства, кроме водорода, технологического газа, состоящего из CO и H₂, для получения дешевого метанола – сырья для синтеза высокооктанового компонента автобензинов – метилтретбутилового эфира;

4) единственный отход процесса «Покс» – гранулированный шлак с высоким содержанием ванадия и никеля – можно использовать как ценное металлургическое сырье;

5) возможность одновременного использования процессов газификации в качестве природоохранного объекта на НПЗ с утилизацией концентрированных сточных вод, жидких и твердых остатков нефтепереработки.

Вопросы

1. Каково назначение и значение процессов каталитической окислительной конверсии углеводородов?
2. Обоснуйте на основе термодинамического анализа оптимальные технологические параметры паровой конверсии углеводородов.
3. Объясните механизм гомолитических реакций каталитической конверсии углеводородов.
4. Каковы современные представления о катализе окислительно-восстановительных реакций?
5. Изложите кратко современные представления о механизме реакций углеобразования-газификации в каталитических процессах.
6. Приведите технологическую схему и технологический режим установки получения водорода.
7. Объясните влияние технологических параметров на каталитическую окислительную конверсию сероводорода в элементарную серу.
8. Приведите технологическую схему и технологический режим установки получения серы по методу Клауса.
9. Укажите назначение и разновидности каталитических процессов окислительной демеркаптанизации сжиженных газов.
10. Объясните химизм реакций каталитического процесса «Мерокс».
11. Приведите принципиальную технологическую схему процесса демеркаптанизации углеводородного сырья «Мерокс».
12. Изложите кратко теоретические и технологические основы процессов производства водорода и синтез-газа газификацией твердых нефтяных остатков.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

10.1. Классификация, назначение и значение гидрокаталитических процессов

К гидрокаталитическим в нефтепереработке относятся процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов. По специфичности каталитического действия гидрокаталитические процессы можно классифицировать на следующие типы:

I. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:

1а. Каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг).

1б. Каталитическая изомеризация легких (C_4-C_6) нормальных алканов.

Основной целью этих процессов является повышение октанового числа бензинов или получение индивидуальных ароматических или легких изопарафиновых углеводородов.

II. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

IIа. Гидроочистка топливных фракций.

IIб. Гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков).

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

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

IIIа. Селективный гидрокрекинг нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения

октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации.

Шб. Легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей и низкооктановых бензинов соответственно для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций и для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах.

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

Шг. Гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов.

Гидрокаталитические процессы в современной мировой нефтепереработке получили среди вторичных процессов наибольшее распространение (табл. 10.1), а такие, как каталитический риформинг и гидроочистка, являются процессами, обязательно входящими в состав любого НПЗ, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Это обусловлено следующими причинами:

- непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов;
- развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов, требующих предварительного глубокого гидрооблагораживания сырья (например, для процессов каталитического риформинга и крекинга);

Таблица 10.1

Доля гидрокаталитических процессов на НПЗ различных стран мира в % от прямой перегонки нефти (по состоянию к 1999 г.)

Гидрокаталитические процессы	США	Западная Европа	Россия
1. Каталитический риформинг	23,6	15,5	9,3
2. Гидроочистка	43,6	30,0	28,0
3. Гидрокрекинг	8,1	3,2	0,6
4. Изомеризация	5,6	0,8	0,2

– необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти и др.

Общими, присущими всем перечисленным выше типам гидрокаталитических процессов переработки нефтяного сырья, являются следующие признаки:

1) химические превращения в них осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах, например, каталитического риформинга, и расходуемого в других;

2) химические превращения нефтяного сырья в гидрокаталитических процессах осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия;

3) в составе всех без исключения катализаторов гидрокаталитических процессов содержатся компоненты, ответственные за протекание гомолитических реакций гидрирования – дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В качестве второго компонента, осуществляющего гетеролитические реакции, такие, как изомеризация, циклизация, крекинг и др., в зависимости от типа процессов применяются преимущественно оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды молибдена, вольфрама и др., обладающие р-проводимостью (то есть дырочной проводимостью).

10.2. Теоретические основы и технология процессов каталитического риформинга

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола ксилолов – сырья нефтехимии. Важное значение имеет получение в процессе дешевого водородсодержащего газа для использования в других гидрокаталитических процессах. Значение процессов каталитического риформинга в нефтепереработке существенно возросло в 90-е гг. в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового автобензина.

Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60 – 70 % парафиновых, 10 % ароматических и 20 — 30 % пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов. Среди парафиновых преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные их изомеры. Нафтены представлены преимущественно алкилгомологами циклогексана и циклопентана, а ароматические – алкил-

Таблица 10.2 бензолами. Такой со-

Октановые числа углеводородов

Углеводород	Октановые числа	
	ММ	ИМ
н-Бутан	92	93,6
н-Пентан	61,7	61,0
изо-Пентан	90,3	92,3
н-Гексан	25	24,8
2-Метилпентан	73,0	73,4
3-Метилпентан	74,3	74,5
2,3-Диметилбутан	95,0	101,7
н-Гептан	0	0
2-Метилгексан	45,0	42,4
3-Метилгексан	55	52
2, 3-Диметилпентан	88,5	91,1
2, 4-Диметилпентан	82,0	83,1
н-Октан	22,0	10
2- Метилгептан	24,0	21,7
4-Метилгептан	39	26,7
2,4-Диметилгексан	69,9	65,2
2,2,4-Триметилпентан	100	100
Метилциклопентан	81	91,3
Циклогексан	77,2	83
Этилциклопентан	62,0	67,2
Метилциклогексан	71,1	74,8
Этилциклогексан	41,0	46,5
1,2-Диметилциклогексан	78,6	80,9
Бензол	108	113
Толуол	102,5	115,7
изо-Пропилбензол	99,0	108,0
п-Ксилол	100,6	116,4

став обуславливает низкое октановое число прямогонного бензина, обычно не превышающего 50 пунктов (по ММ) (табл. 10.2).

Помимо прямогонных бензинов, как сырье каталитического риформинга используют бензины вторичных процессов – коксования и термического крекинга после их глубокого гидрооблагораживания, а также гидрокрекинга.

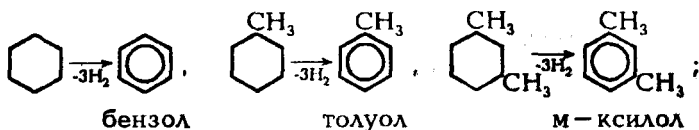
Выход прямогонных бензинов относительно невелик (около 15 – 20 % от нефти). Кроме того, часть бензинов используется и для других целей (сырье пиролиза, производств водорода, получение растворителей и т.д.). Поэтому общий объем сырья, перерабатываемого на установках каталитического риформинга, не

превышает обычно потенциального содержания бензиновых фракций в нефтях.

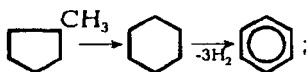
10.2.1. Химизм и термодинамика процесса

Целевыми в процессах каталитического риформинга являются реакции образования ароматических углеводородов за счет:

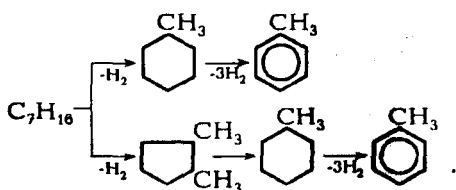
1) Дегидрирования шестичленных цикланов



2) Дегидроизомеризации циклопентанов



3) Дегидроциклизации (C_5 - или C_6 дегидроциклизации) парафиновых углеводородов



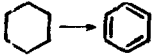
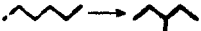
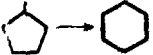
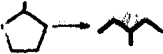
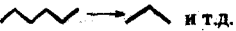
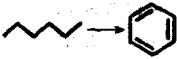
В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции гидрокрекинга с образованием как низко-, так и высокомолекулярных углеводородов, а также продуктов уплотнения – кокса, откладывающегося на поверхности катализаторов.

Наиболее важные реакции риформинга, ведущие к образованию ароматических углеводородов из нафтенов и парафинов, идут с поглощением тепла, реакции изомеризации нафтенов и парафинов имеют тепловой эффект, близкий к нулю, а реакции гидрокрекинга экзотермичны (табл. 10.3).

Как видно из табл. 10.3, в условиях каталитического риформинга наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительно этой реакции скорость ароматизации из пятичленных нафтенов примерно на порядок ниже. Наиболее медленной из реакций ароматизации является дегидроциклизация парафинов, скорость которой (на два порядка ниже) лимитируется наиболее медленной стадией циклизации.

Превращения нафтенных и парафиновых углеводородов в ароматические – обратимые реакции, протекающие с увеличением объема и поглощением тепла. Следовательно, по правилу Ле-Шателье (см. § 7.2.1), равновесная глубина ароматизации увеличивается с ро-

**Относительные скорости и тепловые эффекты
реакций каталитического риформинга**

Тип реакции	Относительная скорость		$\Delta, \text{кДж/моль}$
	C_6	C_7	
	100	120	- 221
	10	13	+ 4,6
	10	13	+ 15,6
	5	3	+ 43,9
 и т.д.	3	4	+ 56,4 (на 1 моль Н)
	1	4	- 260

стом температуры и понижением парциального давления водорода. Однако промышленные процессы риформинга вынужденно осуществляют либо при повышенных давлениях с целью подавления реакций коксообразования, при этом снижение равновесной глубины ароматизации компенсируют повышением температуры, или с не-

прерывной регенерацией катализатора при пониженных давлениях.

Так, для достижения 95 %-ного равновесного выхода бензола из циклогексана требуется следующее сочетание рабочих температур и давлений:

Давление, МПа	Температура, °С
0,1	305
1,0	405
2,0	445
4,0	488

10.2.2. Катализаторы и механизм их каталитического действия

Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислотную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомолитические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах платины или платины, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др., тонко диспергированных на носителе.

Кислотную функцию в промышленных катализаторах риформинга выполняет носитель, в качестве которого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: фтор или хлор. В настоящее время применяют только хлорсодержащие катализаторы. Содержание хлора составляет от 0,4 – 0,5 до 2,0 % масс.

Бифункциональный механизм доказан на примере использования катализаторов, содержащих только кислотные центры или только металлические центры, которые оказались исключительно малоактивными, в то время как даже механическая их смесь была достаточно активна. Благодаря бифункциональному катализу удается коренным образом преобразовать углеводородный состав исходного бензина и повысить его октановую характеристику на 40 – 50 пунктов.

На рис. 10.1 на примере *n*-гексана схематически представлены реакции, которые протекают последовательно на бифункциональном катализаторе риформинга.

Реакции (изомеризации, циклизации) представленные на рис. 10.1 параллельно оси абсцисс, протекают на кислотных цент-

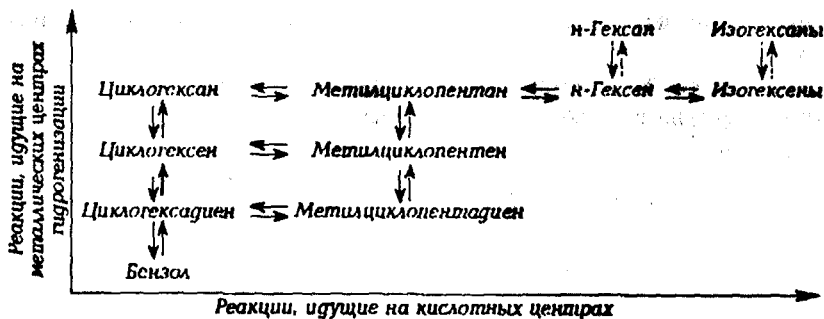
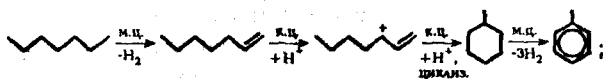


Рис. 10.1. Последовательные реакции углеводородов C_6 на бифункциональном катализаторе

рах, а изображенные параллельно оси ординат – на металлических центрах гидрирования-дегидрирования. Согласно этой схеме, *n*-гексан сначала дегидрируется на металлических центрах с образованием *n*-гексена, который мигрирует к соседнему кислотному центру, где протонируется с образованием вторичного карбениевого иона, затем изомеризуется в изогексен или циклизуется в метилциклопентан с последующей изомеризацией в циклогексан (возможна циклизация изогексена сразу в циклогексан). Последний на металлических центрах дегидрируется с образованием конечного продукта – бензола. Возможны и другие маршруты образования ароматических углеводородов.

Схему реакций дегидроциклизации *n*-гептана можно представить и в следующем виде:

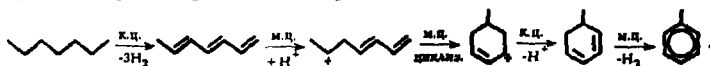
1) через образование алкена



2) через образование диалкена



3) или через образование триена



Платина на катализаторе риформинга не только ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, но и замедляет образование кокса на его поверхности. Обусловливается это тем, что адсорбированный на платине водород сначала диссоциирует, затем активный (атомарный) водород диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, ответственным за образование коксовых отложений. Коксогены гидрируются и десорбируются с поверхности. В этой связи скорость образования кокса при прочих равных условиях симбатно зависит от давления водорода. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах риформинга определяется необходимостью прежде всего поддерживать их поверхность в «чистом» виде, а не только с целью образования достаточного числа активных металлических центров на поверхности носителя.

В монометаллических алюмоплатиновых катализаторах риформинга содержание платины составляет 0,3 – 0,8 % масс. Очень важно, чтобы платина была достаточно хорошо диспергирована на поверхности носителя. С увеличением дисперсности платины повышается активность катализатора.

Прогресс каталитического риформинга в последние годы был связан с разработкой и применением сначала биметаллических и затем полиметаллических катализаторов, обладающих повышенной активностью, селективностью и стабильностью.

Используемые для промотирования металлы можно разделить на две группы. К первой из них принадлежат металлы VIII ряда: рений и иридий, известные как катализаторы гидро-дегидрогенизации и гидрогенолиза. К другой группе модификаторов относятся металлы, практически неактивные в реакциях риформинга, такие, как германий, олово и свинец (IV группа), галлий, индий и редкоземельные элементы (III группа) и кадмий (из II группы). К биметаллическим катализаторам относятся платино-рениевые и платино-иридиевые, содержащие 0,3 – 0,4 % масс. платины и примерно столько же Re и Ir. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав, точнее кластер, типа Pt-Re-Re-Pt-, который препятствует рекристаллизации – укрупнению кристаллов платины при длительной эксплуатации процесса. Биметаллические кластерные кристаллизаторы (получаемые обычно нанесением металлов, обладающих каталитической активностью, особенно благородных, на носитель с высокоразвитой поверхностью) характеризуются, кроме высокой термостойкости, еще одним важным достоинством – повышенной активностью

по отношению к диссоциации молекулярного водорода и миграции атомарного водорода (спилловеру). В результате отложение кокса происходит на более удаленных от биметаллических центров катализатора, что способствует сохранению активности при высокой его закоксованности (до 20 % масс. кокса на катализаторе). Из биметаллических катализаторов платино-иридиевый превосходит по стабильности и активности в реакциях дегидроциклизации парафинов не только монометаллический, но и платино-ренийевый катализатор. Применение биметаллических катализаторов позволило снизить давление риформинга (от 3,5 до 2—1,5 МПа) и увеличить выход бензина с октановым числом по исследовательскому методу до 95 пунктов примерно на 6 %.

Полиметаллические кластерные катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход риформата. Срок их службы составляет 6 – 7 лет. Эти достоинства их обуславливаются, по-видимому, тем, что модификаторы образуют с платиной (и промоторами) поверхностные тонкодиспергированные кластеры с кристаллическими структурами, геометрически более соответствующими и энергетически более выгодными для

Таблица 10.4

Характеристика отечественных промышленных катализаторов риформинга

Удельная поверхность – не менее 200 м²/г, общий объем пор – не менее 0,65 см³/г, размеры таблеток: диаметр – 1,3–3 мм, длина – 3–9 мм

Показатель	Катализаторы							
	АП-56	АП-64	КР-101	КР-102	КР-104	КР-106	КР-108	КР-110
Содержание, % масс.								
платины	0,55	0,62	0,60	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
фтора	0,32	-	-	-	-	-	-	-
хлора	-	0,70	0,75	1,35	1,20	1,35	1,35	1,35
Число металлических промоторов	-	-	1	1	2	2	2	2
Относительная селективность	-	1	-	5	10	10	20	-
Относительная стабильность	-	1	-	2	3-4	5	6,5	3

протекания реакций ароматизации через мультиплетную хемосорбцию. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую регенерируемость.

Успешная эксплуатация полиметаллических катализаторов возможна лишь при выполнении определенных условий:

- содержание серы в сырье риформинга не должно превышать $1 \cdot 10^{-4}$ % масс., что требует глубокого гидрооблагораживания сырья в блоке предварительной гидроочистки;

- содержание влаги в циркулирующем газе не должно превышать $2 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ % мольных;

- пуск установки на свежем и отрегенированном катализаторе требует использования в качестве инертного газа чистого азота (полученного, например, ректификацией жидкого воздуха);

- для восстановления катализатора предпочтительно использование электролитического водорода.

В настоящее время отечественной промышленностью вырабатываются три типа катализаторов риформинга (табл. 10.4): монометаллические (АП-56 и АП-64), биметаллические (КР-101 и КР-102) и полиметаллические (КР-104, КР-106, КР-108 и платиноэрионитовый СГ-3П).

10.2.3. Основы управления процессом

Качество сырья риформинга определяется фракционным и химическим составом бензина.

Фракционный состав сырья выбирается в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводится с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие углеводороды C_6 (62–85 °С), C_7 (85–105 °С) и C_8 (105–140 °С). Если риформинг проводится с целью получения высокооктанового бензина, то сырьем обычно служит фракция 85–180 °С, соответствующая углеводородам C_7 – C_{10} .

Влияние фракционного состава сырья на выход и октановое число riformата и выход ароматических углеводородов показаны в табл. 10.5 и рис. 10.2.

Таблица 10.5

Влияние фракционного состава бензина ромашкинской нефти на выход и качество продуктов риформинга на катализаторе КР-104*

Условия процесса: давление – 1,5 МПа, объемная скорость подачи сырья – 1,5 ч⁻¹, кратность циркуляции газа – 1400 м³/м³сырья

Показатель	Фракции, °С									
	до 85		85-105		105-120		120-140		140-180	
	475°С	495°С	475°С	495°С	475°С	495°С	475°С	495°С	475°С	495°С
Выход продуктов риформинга, % масс.										
стабильный риформат	86,4	78,2	86,5	79,7	87,2	81,7	89,8	86	88,4	85,1
водород	1,3	1,2	2,2	2,3	2,3	2,7	2,2	2,4	2,3	2,4
Характеристика риформата										
Плотность, кг/м ³	710	728	767	786	785	807	795	811	800	806
Фракционный состав (по ГОСТу), °С										
н.к.	38	46	-	72	72	58	89	68	81	76
10% (об.)	45	56	-	83	98	94	119	109	109	101
50% (об.)	67	67	-	102	122	125	135	138	152	155
90% (об.)	80	95	-	122	142	139	150	150	172	175
к.к.	101	120	-	144	159	159	164	173	194	197
Углеводородный состав, % масс.										
непредельные	0,9	1,2	0,9	0,8	0,8	0,8	0,4	0,7	0,6	0,6
ароматические	36,6	49,6	56,6	68,2	61,6	79,8	66,0	81,6	69,2	79,2
в т.ч.										
бензол	33,2	44,3	3,4	4,5	0,6	0,9	0,2	1,2	1,3	1,9
толуол	3,2	5,0	46,1	60,2	20,5	24,7	1,6	5,3	4,2	5,9
C ₈	0,2	-	7,1	2,6	40,0	54,1	48,5	58,3	11,35	12,2
C ₉ и выше	-	-	-	0,9	0,5	0,1	15,7	16,8	2,4	59,2
предельные	62,5	49,2	42,5	31,0	37,6	19,4	33,6	17,7	30,2	20,2
Октановое число:										
по моторному методу (ММ)	76,3	81,0	79,4	85,8	83,0	88,0	84,0	89,2	86,0	90,9
по исследовательскому методу (ИМ)	78,0	84,0	88,0	96,8	93,0	99,5	94,0	100,5	97,0	101,8

*Данные Г.И. Маслянского, Р.Н. Шапиро и др.

Из приведенных данных следует, что с увеличением молекулярной массы фракции и, следовательно, ее температуры кипения выход риформата постепенно возрастает, что особенно заметно при жестких условиях процесса (495 °С). Только при риформинге фракций 120–140 °С и 140–180 °С выход риформата практически одинаков. Аналогичная зависимость от фракционного состава и молекулярной массы фракции наблюдается по выходу ароматических углеводородов и по октановому числу риформата.

Как видно из табл. 10.5, при риформинге головных фракций бензина, выкипающих до 85 °С, образуются малоценный бензол и преимущественно продукты гидрокрекинга.

Известно, что температура кипения ароматических углеводородов на 10–15°С выше, чем соответствующих им по числу углеродных атомов парафинов и нафтенов. Поэтому, хотя концевые фракции бензина ароматизируются легче и глубже, температура конца кипения сырья риформинга должна быть соответственно ниже.

Фракционный состав сырья риформинга оказывает также существенное влияние на закоксовывание катализатора. На рис. 10.3 и 10.4 показано влияние числа углеродных атомов *n*-парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов и средних температур кипения узких бензиновых фракций на закоксовывание катализатора риформинга при давлениях 0,1 и 1,0 МПа, установленное М.Е.Левинтером с сотрудниками.

Из рис. 10.3 видно, что кривая содержания кокса при риформинге парафинов проходит через минимум для *n*-гептана. С уменьшением числа углеродных атомов до C₅ коксообразование увеличивается, а с ростом числа атомов углерода более 7 – вначале слабо и начиная с C₁₀ более интенсивно. При риформинге ароматических углеводородов, являющихся наиболее коксогенными компонентами, с

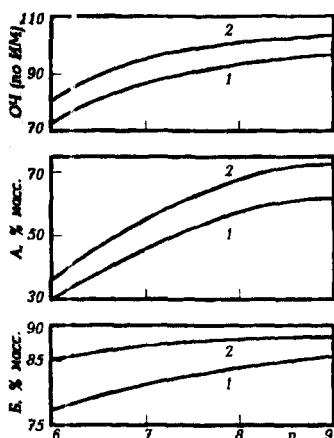


Рис. 10.2. Зависимость выхода риформата Б, ароматических углеводородов А и октанового числа ОЧ (по ИМ) риформата от среднего числа *n* атомов углерода в сырье: 1 – при 475°С; 2 – при 495°С

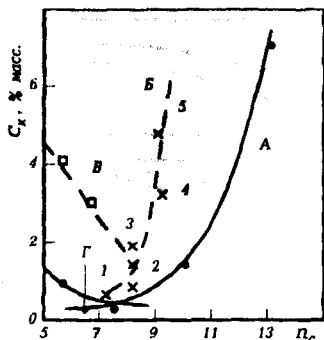


Рис. 10.3. Влияние углеродных атомов n_c и группового состава индивидуальных углеводородов на содержание кокса c_k при реформинге на алюмоплатиновом катализаторе: [катализатор – 0,37% Pt, 0,9% Cl]; $T=515^\circ\text{C}$; $P=1$ МПа (пунктирная), $P=0,1$ МПа (сплошная линия); $\text{H}_2/\text{CН}_4=4$; массовая скорость подачи сырья – 6 ч^{-1} ; продолжительность – 20 ч): А – n-парафины; Б – ароматические; 1 – m-ксилол; 2 – этил-бензол; 3 – o-ксилол; 4 – изопропилбензол; 5 – n-пропилбензол; В – нафтеновые с пятью атомами углерода в кольце; Г – те же с шестью атомами.

катализатора по реакторам. Поскольку процесс реформирования сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из трех-четырех реакторов с промежуточным подогревом сырья.

В первом по ходу сырья реакторе проходит в основном протекающая с наибольшей скоростью сильно эндотермическая реакция дегидрирования нафтенов. В последнем реакторе протекают преимущественно эндотермические реакции дегидроциклизации и дос-

ростом числа атомов углерода содержание кокса непрерывно растет. В случае нафтенов наибольшее содержание кокса наблюдается при реформинге циклопентана и метилциклопентана. Наиболее низкой коксогенностью характеризуются шестичленные нафтены в связи с легкостью их дегидрирования до бензола и его гомологов.

Как видно из рис. 10.4, содержание кокса на катализаторе реформинга также проходит через минимум, который соответствует фракции, выкипающей в интервале $100 - 120^\circ\text{C}$ и имеющей среднее число атомов углерода 7 при давлениях как 0,1, так и 1,0 МПа.

Важное значение в процессах реформинга имеет химический состав сырья. Как правило, с увеличением содержания суммы нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье выход реформата и водорода возрастает (табл. 10.6).

Температурный режим процесса и распределение объема

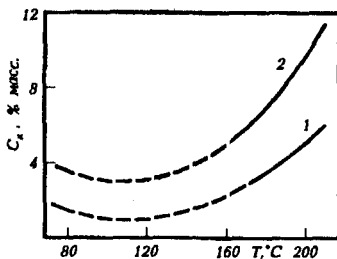


Рис. 10.4. Влияние средних температур кипения гидроочищенных узких бензиновых фракций на закоксувание катализатора c_k в процессе их реформинга: 1 – $P=1$ МПа; 2 – $P=0,1$ МПа

**Влияние химического состава сырья на показатели
риформинга на катализаторе КР-106**

Давление 1,5 МПа

Нефти: I – киркукская; II – ромашкинская; III – ухтинская;
IV – самотлорская; V – нижевартовская; VI – смесь шаимской и грозненской

Показатель	Нефть					
	I	II	III	IV	V	VI
Сырье						
Плотность, кг/м ³	744	742	742	751	753	746
Фракционный состав (объемный), °С						
10%	115	109	102	115	112	103
50%	133	128	124	131	1330	116
90%	160	155	158	158	166	1153
Углеводородный состав, %						
ароматические	14	12	9	13	11	11
нафтеновые	20	28	31	28	35	38
парафиновые	66	60	60	59	54	51
Выход, %						
Риформат	84,0	86,3	86,8	87,0	88,0	90,5
Водород	1,9	2,2	2,4	2,1	2,3	2,5
Риформат						
Содержание ароматических углеводородов, %	69	67	68	68	68	67
ОЧММ	85,6	85,0	85,0	85	84,6	84,7
ОЧИМ	95,0	95,0	95,0	95,0	95,2	95,4

таточно интенсивно экзотермические реакции гидрокрекинга парафинов. Поэтому в первом реакторе имеет место наибольший (30–50 °С), а в последнем наименьший перепад (градиент) температур между входом в реактор и выходом из него. Высокий температурный градиент в головных реакторах риформинга можно понизить, если ограничить глубину протекающих в них реакций ароматизации. Это может быть достигнуто при заданном температурном режиме только уменьшением времени контакта сырья с катализатором, то есть объема катализатора в них. В этой связи на промышлен-

ных установках риформинга головной реактор имеет наименьший объем катализатора, а хвостовой – наибольший. Для трехреакторного блока распределение объема катализатора по ступеням составляет от 1:2:4 до 1:3:7 (в зависимости от химического состава сырья и целевого назначения процесса), а для четырехреакторного оно может быть, например, 1:1, 5:2, 5:5.

Поскольку составляющие суммарный процесс реакции риформинга имеют неодинаковые значения энергии активации – наибольшее для реакций гидрокрекинга (117 – 220 кДж/моль) и меньшее для реакций ароматизации (92–158 кДж/моль), то при повышении температуры в большей степени ускоряются реакции гидрокрекинга, чем реакции ароматизации. Поэтому обычно поддерживают повышающийся температурный режим в каскаде реакторов, что позволяет уменьшить роль реакций гидрокрекинга в головных реакторах, тем самым повысить селективность процесса и увеличить выход риформата при заданном его качестве.

Температура на входе в реакторы риформинга устанавливается в начале реакционного цикла на уровне, обеспечивающем заданное качество риформата – октановое число или концентрацию ароматических углеводородов. Обычно начальная температура лежит в пределах 480–500 °С и лишь при работе в жестких условиях составляет 510 °С. По мере закоксовывания и потери активности катализатора температуру на входе в реакторы постепенно повышают, поддерживая стабильное качество катализата, причем среднее значение скорости подъема температуры за межрегенерационный цикл составляет 0,5 – 2,0 °С в месяц. Максимальная температура нагрева сырья на входе в последний реактор со стационарным слоем катализатора достигает до 535 °С, а в реакторы установок с непрерывной регенерацией – до 543 °С.

Давление – основной, наряду с температурой, регулируемый параметр, оказывающий существенное влияние на выход и качество продуктов риформинга.

При прочих идентичных параметрах с понижением парциально-го давления водорода возрастает как термодинамически, так и кинетически возможная глубина ароматизации сырья и, что особенно важно, повышается при этом селективность превращений парафиновых углеводородов, поскольку снижение давления благоприятствует протеканию реакций ароматизации и тормозит реакции гидрокрекинга.

Влияние давления на выход бензина с октановым числом 95 (И.М.) из фракции 85–180 °С гидроочищенного бензина ($V = 1,5 \text{ ч}^{-1}$, катализатор КР-104)

МПа	Температура, °С	Выход, % масс., на сырье		Концентрация водорода в ВСГ, % об.
		катализата	водорода	
3,5	510	78	1,3	75,0
3,0	500	81,5	1,5	77,0
2,5	495	83,9	2,0	82,0
2,0	492	85,7	2,1	85,2
1,5	490	87,0	2,3	86,2

В табл. 10.7 приведены данные по влиянию давления на выход целевых продуктов при риформинге гидроочищенной фракции бензина 85 – 180 °С на катализаторе КР-104.

Однако при снижении давления процесса увеличивается скорость дезактивации ($V_{\text{дез}}$) катализатора за счет его закоксовывания ($V_{\text{дез}}$ определяется как скорость подъема температуры нагрева сырья на входе в реакторы, обеспечивающая постоянство качества катализата). Как видно из рис. 10.5, скорость дезактивации катализатора приблизительно обратно пропорциональна давлению ($1/P, \text{МПа}^{-1}$).

Из рис. 10.5 следует вывод о том, что при давлениях 3 – 4 МПа коксообразование подавляется в такой степени, что установки риформинга со стационарным слоем катализатора могут работать без его регенерации практически более 1 года. Применение би- и полиметаллических катализаторов позволяет проведение процесса при 1,5–2,0 МПа без регенерации катализатора в течение 1 года.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа. Этот параметр определяется как отношение объема циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ), приведенного к нор-

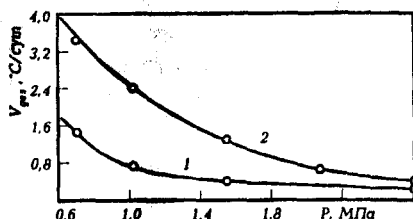


Рис. 10.5. Зависимость скорости дезактивации $V_{\text{дез}}$ катализатора КР-108 от давления при различных октановых числах riformата (ММ) (массовая скорость – 3 ч^{-1} ; отношение водород:углерод = 5): 1–87; 2–90

мальным условиям (0,4; 0,1 МПа), к объему сырья, проходящего через реакторы в единицу времени ($\text{м}^3/\text{м}^3$).

Учитывая, что в циркулирующем ВСГ концентрация водорода изменяется в широких пределах – от 65 до 90 % об., а молекулярная масса сырья зависит от фракционного и химического составов, предпочтительнее пользоваться мольным отношением водород:сырье (иногда моль водорода на моль углерода сырья).

Связь между мольным отношением водород:сырье (M) и кратностью циркуляции ВСГ ($K_{\text{всг}}$) выражается следующей формулой:

$$M_{\text{от}} = 4,46 \cdot 10^{-4} K_{\text{всг}} M_c / \rho,$$

где C_{H_2} – концентрация (% моль.) водорода в ВСГ; M_c и ρ – соответственно средняя мольная масса ($\text{кг}/\text{моль}$) и плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$) сырья ($K_{\text{всг}} \approx 20 M_{\text{от}}$).

С увеличением мольного отношения водород:сырье снижается скорость дезактивации катализаторов риформинга (рис. 10.6) и, следовательно, удлиняется межрегенерационный цикл. Однако увеличение M (то есть $K_{\text{всг}}$) связано со значительными энергозатратами, ростом от гидравлического сопротивления и объема аппаратов и трубопроводов. Выбор этого параметра производится с учетом стабильности катализатора, качеств сырья и продуктов, жесткости процесса и заданной продолжительности межрегенерационного цикла.

При использовании полиметаллических катализаторов на установках со стационарным катализатором мольное отношение водород:сырье, равное 5–6, обеспечивает длительность межрегенерационного цикла до 12 месяцев. На установках с непрерывной регенерацией катализатора $M_{\text{от}}$ поддерживается на уровне 4–5 и при интенсификации блока регенерации катализатора может быть снижено до 3.

С наибольшей скоростью дезактивация катализатора происходит обычно в последнем реакторе вслед-

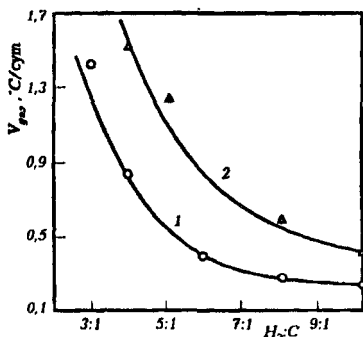


Рис. 10.6. Зависимость скорости дезактивации катализатора $V_{\text{дес}}$ от молярного соотношения водород:сырье $\text{H}_2:\text{C}$ при различных октановых числах риформата (М.М.) (массовая скорость – 3 ч^{-1} ; P – 1,5 МПа); 1–87; 2–90

ствии высокого содержания в реакционной среде ароматических углеводородов и более жесткого режима риформинга. Чтобы выровнять закоксовывание катализатора по реакторам, на некоторых моделях установок риформинга (например, магнаформинге) в последний реактор подают дополнительно часть ВСГ, в результате отношение водород:сырье составляет на входе в первый реактор (3–5):1, а в последний – (9–12):1.

Объемная скорость подачи сырья оказывает влияние на процесс риформинга как параметр, обратный времени контакта сырья с катализатором. В соответствии с закономерностями химической кинетики (см. § 7.2.2) с увеличением объемной скорости (то есть уменьшением времени контакта) сырья снижается глубина реакций ароматизации и более значительно реакций гидрокрекинга парафинов. Следовательно, при этом понизится выход продуктов гидрокрекинга – легких углеводородных газов и кокса на катализаторе. Ароматические углеводороды будут образовываться преимущественно за счет реакций дегидрирования нафтенов, протекающих значительно быстрее других. В результате повышение объемной скорости подачи сырья приводит к:

- увеличению выхода риформата, но с пониженным октановым числом и меньшим содержанием ароматических углеводородов;
- снижению выхода ВСГ с более высокой концентрацией водорода;
- повышению селективности процесса и удлинению продолжительности межрегенерационного цикла.

С другой стороны, при снижении объемной скорости сырья симбатно снижается производительность установок риформинга по сырью. Оптимальное значение объемной скорости устанавливается с учетом качеств сырья и риформинга, жесткости процесса и стабильности катализатора. Обычно объемная скорость в процессах риформирования бензинов составляет 1,5–2,0 ч⁻¹.

Содержание хлора в катализаторе. Стабильная активность катализаторов риформинга, кислотным промотором которого является хлор, возможна лишь при достаточном его содержании на катализаторе и низкой влажности в реакционной системе. Объемное содержание влаги в циркулируемом ВСГ поддерживается обычно на уровне $(10-30) \cdot 10^{-6}$. Хлорирование и дехлорирование носителя катализатора является равновесным процессом: содержание хлора в катализаторе зависит от мольного отношения водяные пары: хлороводород в газовой фазе.

Потери хлора катализатором при окислительной его регенерации восполняются в процессе оксихлорирования подачей хлора за 2–10 ч при 500–520 °С в количестве 0,5–1,5 % от массы катализатора. Потери хлора при пусковых операциях (сушка и восстановление катализатора, начало сырьевого цикла) восполняют за несколько часов подачей 0,1–0,3 % хлора от массы катализатора в поток сырья или ВСГ при температуре 350–450 °С. Для поддержания оптимальной концентрации хлора в катализаторе в сырьевом цикле хлор может подаваться периодически или непрерывно с дозировкой 1–5 мг/кг сырья (в виде хлорорганических соединений, например, CCl_4 , $C_2H_4Cl_2$).

10.2.4. Промышленные установки каталитического риформинга

Первая промышленная установка каталитического риформинга на алюмохромомолибденовом катализаторе (гидроформинг, проводимый под давлением водорода 4–4,5 МПа и температуре $\approx 540^\circ\text{C}$) была пущена в 1940 г. и получила широкое развитие на НПЗ США и Германии. Основным целевым назначением гидроформинга являлось получение высокооктановых компонентов (с ОЧИМ 80 пунктов) авто- и авиабензинов, а в годы II мировой войны – производство толуола – сырья для получения тринитротолуола.

В 1949 г. была введена в эксплуатацию разработанная фирмой «ЮОП» первая промышленная установка каталитического риформинга с монометаллическим алюмоплатиновым фторированным катализатором – платформинг.

В 60–70-е гг. в результате непрерывного совершенствования технологии и катализаторов (переход к хлорированным алюмоплатиновым, разработка биметаллических платино-рениевых, затем полиметаллических высокоактивных, селективных и стабильных катализаторов), оптимизации параметров и ужесточения режима (понижение рабочих давлений и повышения температуры в реакторах) появились и внедрялись высокопроизводительные и более эффективные процессы платформинга различных поколений со стационарным слоем катализатора.

Сравнение нескольких поколений зарубежных установок каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора приведено в табл. 10.8.

Режим работы и общие хаарактеристики промышленных установок каталитического риформинга со стационарным слоем

Показатель	Нерегенеративный платформинг	Риформинг с периодической регенерацией катализатора				
		с резервным реактором		с резервным реактором III ступени	магнаформинг	рениформинг
		ультраформинг	пауэрформинг	Синклер-Бейкер-Келлог		
Катализатор	Al-Pt	Al-Pt	Al-Pt	Al-Pt	Al-Pt	Al-Pt-Re
Температура, °C	470-524	470 - 520	480 - 538	470 - 525	450 - 525	450 - 530
Давление, МПа	2,4-3,2	1,4-2,1	2,1-3,0	2,5-3,0	1,4	1,4-3,5
Циркуляция водородсодержащего газа, $\text{нм}^3/\text{м}^3$ сырья	900-1400	600-1100	700-1100	900-1400	400-1100	1000
Объемная скорость подачи сырья, ч^{-1}	1,5-2,0	1-3	1-4	1-3	2-2,5	1,5-2,0
Мощность, тыс.т/год	-	1900	1650	700	-	500-1000
Октановое число (им)	95	95	100	90	94-98	98-101
Выход дебутанизованного бензина, % масс.	86,5	77,1	66,2	78,5	82	62-67

Важным этапом в развитии и интенсификации процессов риформинга являлись разработка фирмой «ЮОП» и внедрение в 1971 г. наиболее передовой технологии каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (КР НРК).

В отечественной нефтепереработке установки платформинга* получили широкое развитие с 1962 г.

Характеристика отечественных промышленных установок КР, работающих по бензиновому варианту, приведена в табл. 10.9 (ЛФ-35-11/1000 – импортная установка КР НРК, эксплуатируется

* По разработкам ВНИИНефтехим и проектам Ленгипронефтехим.

на АО «Уфанефтехим» в составе комплекса по производству ароматических углеводородов. В настоящее время на Ново-Уфимском НПЗ проведена реконструкция платформинга со стационарным слоем катализатора с переводом последнего, наиболее «коксового» реактора на режим непрерывной регенерации).

10.2.5. Установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора

Установки этого типа в настоящее время получили наибольшее распространение среди процессов каталитического риформинга бензинов. Они рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение 1 года и более. Окислительная регенерация катализатора производится одновременно во всех реакторах. Общая длительность простоев установок со стационарным слоем катализатора составляет 20–40 суток в год, включая цикл регенерации и ремонт оборудования. Сырье установок подвергается предварительной глубокой гидроочистке от сернистых, азотистых и других соединений, а в случае переработки бензинов вторичных процессов – гидрированию непредельных углеводородов.

Установки каталитического риформинга всех типов включают следующие блоки: гидроочистки сырья, очистки водородсодержащего газа, реакторный блок, сепарации газа и стабилизации катализата.

Принципиальная технологическая схема установки платформинга (без блока гидроочистки сырья) со стационарным слоем катализатора приведена на рис. 10.7.

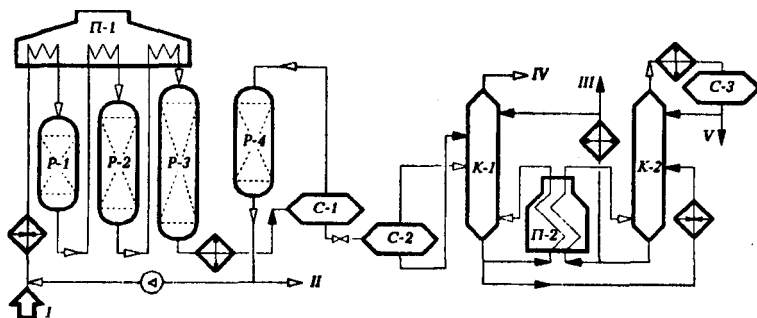


Рис. 10.7. Принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора: I – гидроочищенное сырье; II – ВСГ; III – стабильный катализат; IV – сухой газ; V – головная фракция

Гидроочищенное и осушенное сырье смешивается с циркулирующим ВСГ, подогревается в теплообменнике, затем в секции печи П-1 и поступает в реактор первой ступени Р-1. На установке имеется 3 – 4 адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждается в теплообменнике и холодильнике до 20 – 40 и поступает в сепаратор высокого давления С-1 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере Р-4 поступает на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводится на блок предварительной гидроочистки бензина и передается другим потребителям водорода. Нестабильный катализат из С-1 поступает в сепаратор низкого давления С-2, где от него отделяются легкие углеводороды. Выделившиеся в сепараторе С-2 газовая и жидкая фазы поступают во фракционирующий абсорбер К-1. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин). Низ абсорбера подогревается горячей струей через печь П-2. В абсорбере при давлении 1,4 МПа и температуре внизу 165 °С иверху 40 °С отделяется сухой газ. Нестабильный катализат, выводимый с низа К-1, после подогрева в теплообменнике поступает в колонну стабилизации К-2. Тепло в низ К-2 подводится циркуляцией и подогревом в печи П-2 части стабильного конденсата. Головная фракция стабилизации после конденсации и охлаждения поступает в приемник С-3, откуда частично возвращается в К-2 на орошение, а избыток выводится с установки.

Часть стабильного катализата после охлаждения в теплообменнике подается во фракционирующий абсорбер К-1, а балансовый его избыток выводится с установки.

Режим работы установок и качество катализата приведены в табл. 10.9.

Основными реакционными аппаратами установок (или секций) каталитического риформинга с периодической регенерацией катализатора являются адиабатические реакторы шахтного типа со стационарным слоем катализатора. На установках раннего поколения применялись реакторы аксиального типа с нисходящим или восходящим потоком реакционной смеси. На современных высокопроизводительных установках применяются реакторы только с радиальным движением потоков преимущественно от периферии к центру*.

*На Ново-Уфимском НПЗ внедрен более эффективный радиальный реактор с движением потоков от центра к периферии.

Таблица 10.9

Характеристика установок риформинга

Тип установки	Мощность, тыс. т/год	Реакторы		Параметры режима (проект)				Катализаторы по проекту (факт.)	Октановое число бензина	
		число ступеней	тип	давление, МПа	объемная скорость, ч	кратность циркуляции, м/м сырья	максимальная температура, °С		ММ	ИМ
Л-35-5	300	3	Акс	4,0	1,5	1500	520	АП-56 (АП-64, КР) АП-56	75	-
Л-35-1 1/300	300	3-4	Акс	4,0	1,5	1500-1800	520	(АП-64, КР) АП-56	78	-
ЛГ-35-1 1/300	300	3	Акс	4,0	1,5	1500	520	(АП-64, КР) АП-56	78	-
ЛГ-35-1 1/300-95	300	3	Акс	3,5	1,5	1800	530	АП-64 АП-56	85	95
Л-35-11 /600	600	3	Акс	3,5-4,0	1,5	1500	525	(АП-64, КР)	80	-
ЛЧ- 35-1 1/600	600	3	Рад	3,5	1,2-1,5	1800	530	АП-64 КР	85	95
Л-35-11/1000 (Л-6у)	1000	3	Рад	3,5	1,2-1,5	1800	530	АП-64 (Р)	85	95
ЛЧ- 35-1 1/1000	1000	3	Рад	1,5	1,5	1200	530	КР	85	95
ЛФ 35-1 1/1000 с непрерывной регенерацией	1000	4	Рад	0,9	1,8-1,9	800-900	543	Р-30, Р-32 АП-56	-	100
Л-35-8/300Б	300	3	Акс	2,0	1,5	1200	525	(АП-64, КР)	-	-
Л-35-8/300Б	300	3	Рад	2,0	1,5	1600	535	АП-64	-	-
ЛГ-35-8/300Б	300	3	Рад	2,0	1,5	1600	535	АП-64 (КР)	-	-
Л-35- 12/300	300	4	Акс	2,0	1,5	1200	525	АП-56 (АП-64)	-	-
Л-35-13/300	300	3	Акс	3	1,5	1500	535	АП-64	-	-

Радиальные реакторы обеспечивают значительно меньшее гидравлическое сопротивление, по сравнению с аксиальным.

На рис. 10.8 показана конструкция радиального реактора, применяемая в секциях риформинга КУ ЛК-6у. Поступающий в реактор газофазный поток сырья и водорода проходит по периферийным перфорированным желобам через слой катализатора к центральной трубе и затем выводится из аппарата. Катализатор расположен в виде одного слоя с равномерной плотностью засыпки. В верхней части расположена тарелка, предотвращающая прямое попадание потока сырья в слой катализатора. В центре установлена перфорированная труба, обтянутая сеткой. Нижняя часть реактора заполнена фарфоровыми шарами.

В промышленности эксплуатируются реакторы с корпусами, изготовленными из биметалла типа 12 ХМ+0,8Х 18Н10Т или защитным торкрет-бетонным покрытием.

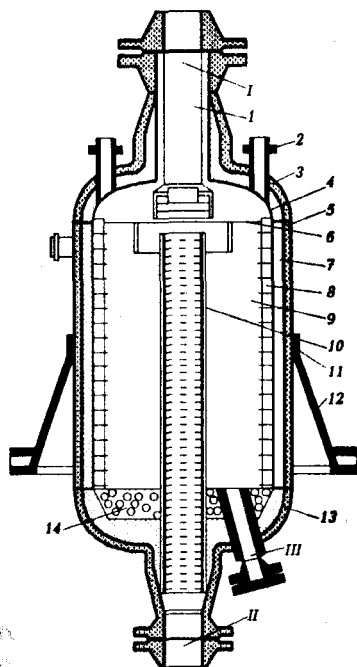


Рис. 10.8. Реактор риформинга: 1 – распределитель; 2 – штуцер для термопары; 3 – днище верхнее; 4 – кожух; 5 – корпус; 6 – тарелка; 7 – футеровка; 8 – желоб; 9 – катализатор; 10 – труба центральная; 11 – пояс опорный; 12 – опора; 13 – днище нижнее; 14 – шары фарфоровые; I – ввод сырья; II – вывод продукта; III – вывод катализатора

10.2.6. Установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Принципиальная технологическая схема установки КР НРК приведена на рис. 10.9.

Четыре реактора риформинга (Р-1) расположены друг над другом и связаны между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реакто-

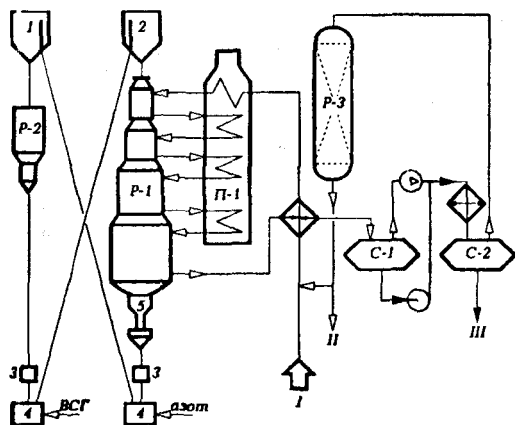


Рис. 10.9. Принципиальная технологическая схема установки риформинга непрерывной регенерации катализатора: 1 – бункер закоксованного катализатора; 2 – бункер регенерированного катализатора; 3 – шлюз; 4 – дозатор; 5 – разгрузочное устройство; I – гидроочищенное сырье; II – ВСГ; III – риформат на стабилизацию

кислорода 10 – 20 % и подаче хлорорганического соединения – окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливается в токе сухого воздуха. Разобщение зон – гидравлическое. Катализатор проходит все зоны под действием силы тяжести. Из регенератора через систему шлюзов-затворов катализатор поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и водородсодержащим газом подается в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс риформинга проводится при пониженном давлении (0,9 – 0,4 МПа), на установках КР НРК применяется иная, чем в схеме рис. 10.7, система операции ВСГ: катализат после реакторов и сырьевого теплообменника поступает в сепаратор низкого давления С-1. Выделившиеся в нем газовая и жидкая фазы соответственно компрессором и насосом подаются в сепаратор высокого давления С-2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода. Стабилизация нестабильного катализата осуществляется по аналогичной рис. 10.7 схеме.

ра четвертой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом подается в бункер закоксованного катализатора узла регенерации. Регенератор (P-2) представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода менее 1 % производится выжиг кокса, в средней при содержании

Выход продуктов на различных установках риформинга

Показатель	Л-35-1 1/1000		ЛЧ-35-1 1/1000	ЛФ-35-1 1/1000
Сырьевая фракция, °С	62-180	85-180	85-180	85-180
Октановое число бензина (им)	90	95	95	100
Рабочее давление, МПа	3,0	3,0	1,5	0,8
Мощность по сырью, млн т/год	1,0	1,0	1,0	1,0
Выход продуктов, %				
катализат	77,5	74,4	84,9	83,5
рефлюкс C ₃ -C ₄	5,4	5,6	1,0	3,2
углеводородный газ	10,6	11,6	6,5	0,8
водородсодержащий газ	4,5	6,4	7,1	12,5
в том числе водород	0,8	1,0	(1,9)	(2,8)
потери	2,0	2,0	0,5	-

В табл. 10.10 приведены для сравнения данные по материальному балансу и качествам продуктов установок каталитического риформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Как видно из таблицы, на установках со стационарным слоем катализатора при снижении давления с 3,0 до 1,5 МПа выход катализата с октановым числом 95 увеличился с 74,4 до 84,9 %, а выход водорода – с 1,0 до 1,9 %. На установке КР НРК при давлении 0,8 МПа выход катализата с октановым числом 100 достигает 83,5, а выход водорода – 2,8 %.

10.3. Каталитическая изомеризация пентан-гексановой фракции бензинов

Ранние промышленные процессы изомеризации были предназначены для получения изобутана из *n*-бутана на хлористом алюминии при мягком температурном режиме (90–120 °С). Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали изооктан.

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука.

Высокая эффективность процессов изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти – фракции н.к. – 62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном *n*-пентаны и *n*-гексаны. Это сырье (а также фракции C₅ и C₆, получаемые с ГФУ) изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокие детонационная стойкость (см. табл. 10.2) и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C₅ и C₆ обуславливают их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов.

10.3.1. Теоретические основы

Реакции изомеризации парафинов являются обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6 – 8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры: низкие температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению, следовательно, изомеризата с более высокими октановыми числами (табл. 10.11). При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле *n*-парафина.

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидрирующей и кислотной активностями, изомеризация протекает по следующей схеме:



Вначале происходит дегидрирование *n*-парафина на металлических центрах катализатора. Образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбений-ион, который легко изомеризуется. Изомерные карбений-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах катализаторов изомеризации.

Активные центры как металлические, так и кислотные в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора. Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводится под повышенным давлением при циркуляции водородсодержащего газа.

Состав равновесных смесей парафиновых углеводородов C₄–C₆

Углеводород	Состав, % мол.				
	при 25 °С	при 127 °С	при 227 °С	при 327 °С	при 527 °С
C₄					
<i>n</i> -бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0
изобутан	72	56,0	46,0	40,0	32,0
C₅					
<i>n</i> -пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
метилбутан	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
диметилпропан	53,0	24,0	13,0	9,0	5,0
C₆					
<i>n</i> -гексан	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
метилпентаны	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилбутаны	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации *n*-алканов в качестве металлического компонента используются платина и палладий, а в качестве носителя – фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия.

Алюмоплатиновые фторированные катализаторы (как отечественные ИП-62 с содержанием 0,5 % Pt) позволяют осуществить процесс изомеризации при 360–420 °С и называются высокотемпературными. Металл-цеолитные катализаторы (как отечественный ИЦК-2, содержащий 0,8 % Pt на цеолите CaY) используются при 230–380 °С (в зависимости от типа цеолита) и названы среднетемпературными. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором (такие, как НИП-66 и НИП-74) применяют при 100–200 °С и названы низкотемпературными. Используемый ранее в качестве катализатора хлорид алюминия в настоящее время не применяется.

Наибольшее распространение в нефтепереработке получили низко- и высокотемпературные процессы изомеризации *n*-парафинов C₄–C₆ на основе алюмоплатиновых катализаторов, промотированных хлором или фтором.

10.3.2. Основные параметры процесса

Температура. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усиле-

нию реакций гидрокрекинга с образованием легких газов. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается.

Давление. Хотя давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации *n*-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Данные о влиянии давления на изомеризацию *n*-гексана при мольном соотношении $H_2:C_6H_{14} = 4:1$ и постоянном времени контакта приведены ниже:

	0,63МПа 316 °С	2,2МПа 316 °С	2,2МПа 344 °С	4,9МПа 318 °С	4,9МПа 345 °С
Степень превращения,					
% мольн.	60,7	32,0	65,6	14,5	33,5
Выход изогексанов,					
% мольн.	49,8	31,3	59,2	13,1	31,0
Селективность	0,82	0,98	0,90	0,91	0,93

Как видно, повышение давления при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется.

Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8–11 °С.

10.3.3. Установки изомеризации фракции *n.к.* – 62 °С

Поскольку степень превращения C_5 - и C_6 -алканов на высокотемпературном катализаторе типа ИП-66 составляет около 50 %, изомеризацию на промышленных установках осуществляют с ректификацией реакционной смеси и циркуляцией непревращенного сырья. Исходное сырье изомеризации подвергают предварительной гидроочистке и осушке. Установка изомеризации состоит из двух блоков – ректификации и изомеризации. В блоке ректификации производится выделение изомеров из смеси исходного сырья и стабильного изомеризата. Реакторный блок состоит из двух параллельно работающих

щих секций: в одной осуществляется изомеризация *n*-пентанов, а в другой – *n*-гексанов.

Принципиальная технологическая схема отечественной установки изомеризации бензиновой фракции ЛИ-150В приведена на рис. 10.10.

Смесь исходного сырья, рециркулирующего стабильного изомеризата и того же абсорбента поступает на разделение после подогрева в теплообменниках

в колонну К-1. Из этой колонны сверху отбирается изопентановая фракция, подвергающаяся дальнейшей ректификации в бутановой колонне К-2, где происходит отделение целевого изопентана от бутанов. Нижний продукт колонны К-1 поступает в пентановую колонну К-3. Нижний продукт этой колонны направляется на фракционирование в изогексановую колонну К-4, с верха которой отбирается второй целевой продукт процесса – изогексан.

Отбираемая с верха К-3 пентановая фракция, содержащая около 91% масс. *n*-пентана, смешивается с водородсодержащим газом и после нагрева в трубчатой печи П-1 до требуемой температуры поступает в реактор изомеризации со стационарным слоем катализатора Р-1.

Парогазовая смесь продуктов реакции охлаждается и конденсируется в теплообменниках и холодильниках и поступает в сепаратор С-5. Циркулирующий ВСГ из С-5 после осушки в адсорбере Р-2 компрессором подается на смешение с сырьем. Изомеризат после стабилизации в колонне К-5 направляется на ректификацию

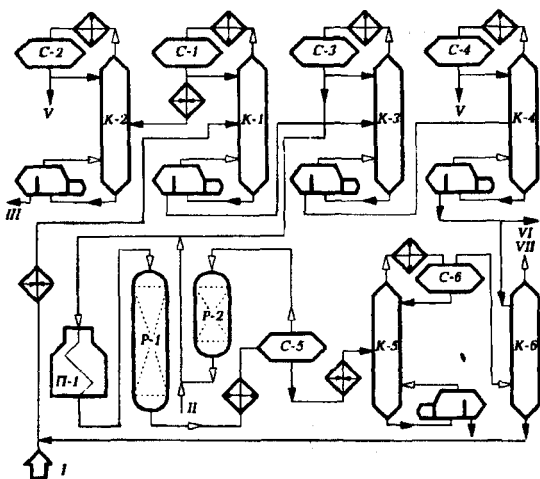


Рис. 10.10. Принципиальная технологическая схема установки изомеризации пентанов и гексанов: I – сырье; II – ВСГ; III – изопентановая фракция; IV – бутановая фракция; V – изогексановая фракция; VI – гексановая фракция на изомеризацию; VII – жирный газ

вместе с сырьем. Из газов стабилизации в абсорбере К-6 извлекается изопентан подачей части гексановой фракции, отбираемой из К-4. Балансовое количество гексановой фракции поступает в аналогичную секцию изомеризации (при низком содержании *n*-гексана в сырье его изомеризуют в смеси с *n*-пентаном).

Температура и давление в колоннах ректификации

Показатель	К-2	К-1	К-3	К-4
Температура, °С				
на входе	55	90	84	84
верха	82	77	74	68
низа	100	110	110	104
Давление, МПа	0,6	0,5	0,3	0,15

Ниже приводятся усредненные параметры и показатели установок изомеризации пентановой фракции (I) и бензиновой фракции н.к. – 62 °С (II):

Условия процесса:	I	II
температура, °С	360–430	360–440
объемная скорость сырья, ч ⁻¹	2–2,3	1,6–2,0
давление, МПа	3,2–3,6	2,8–3,0
мольное отношение H_2 :сырье	(2+3):1	(2+3):1
Выход изопентана, %		
на пропущенный <i>n</i> -пентан	49–52,8	48–53
на превращенный <i>n</i> -пентан	96,5	97,0
Качество целевых продуктов:		
содержание изопентана, %	96,5–99,5	93–99
содержание изогексана, %	–	92,2–98,9
ОЧИМ		
изопентана	89,5	
изогексана	78–80,5	
Срок службы катализатора, мес	13–46	14–40

Расход водорода в процессе невелик – всего 0,1–0,3 % масс. на сырье. В зависимости от углеводородного состава прямогонной фракции н.к. – 62 °С октановое число изомеризата будет изменяться. Так, применительно к таковой фракции ромашкинской нефти, содержащей 27,5 % изопентана, 44,0 % *n*-пентана и 26,2 % изогексанов, получается изомеризат с октановым числом (им) около 87.

Себестоимость изомеризатов примерно в 3 раза ниже, чем алкилатов. Причем процесс изомеризации имеет более обширную и надежную сырьевую базу, чем алкилирование.

В перспективе процесс изомеризации может быть интенсифицирован применением низкотемпературных катализаторов, переводом ректификации на цеолитное или мембранное разделение.

10.4. Теоретические основы и технология каталитических гидрогенизационных процессов облагораживания нефтяного сырья

10.4.1. Краткие сведения об истории развития гидрогенизационных процессов

В промышленном масштабе гидрогенизационные процессы получили развитие введением в 1927 г. в эксплуатацию первой в мире установки под названием «деструктивной гидрогенизации» смол и углей в Германии, не обладавшей собственными ресурсами нефти и развившей впоследствии свою топливную промышленность на базе твердых горючих ископаемых. Несколько позднее аналогичные установки получения искусственных жидких топлив из нефтяного сырья были сооружены в Англии.

Первые исследовательские работы по каталитической и некаталитической гидрогенизации твердых топлив были проведены в начале века П. Сабатье во Франции, В.Н. Ипатьевым в России и Ф. Бергиусом в Германии.

Установки деструктивной гидрогенизации углей представляли собой многоступенчатый сложный процесс с дорогостоящим оборудованием, проводимый при высоких давлении (30 – 70 МПа) и температуре (420 – 500 °С), вначале на малоактивном и дешевом нерегенерируемом железном катализаторе, позднее на активных катализаторах на основе сульфида вольфрама с использованием водорода, получаемого дорогим малопроизводительным периодическим железопаровым методом.

В послевоенные годы в связи с открытием крупных месторождений нефти и быстрым ростом ее добычи в мире процессы получения моторных топлив из углей утратили свое промышленное значение

из-за потери конкурентоспособности по сравнению с нефтяными топливами.

В свою очередь, в быстроразвивающейся нефтепереработке необычайно широко стали использовать каталитические процессы вначале гидроочистки топливных фракций, затем деструктивной гидрогенизации высококипящих дистиллятов и остатков нефти под названием гидрокрекинг.

Гидрокрекинг проводят при умеренном давлении (3 – 20 МПа), меньших расходах водорода и катализатора, но с более высокой степенью превращения дешевого нефтяного сырья по сравнению с гидрогенизацией углей. Кроме того, только гидрокрекингом можно получать такие продукты, как реактивное топливо и высокоиндексные смазочные масла. Существенному улучшению технико-экономических показателей установок гидрокрекинга способствовали использование дешевого водорода, получаемого каталитическим риформингом или каталитической конверсией водяным паром; создание серостойких высокоактивных регенерируемых катализаторов, обеспечивающих глубокую переработку нефтяного сырья и необходимую гибкость процессов.

Как было указано ранее (§ 10.1), веской причиной интенсивного развития гидрокаталитических процессов в послевоенной нефтепереработке нашей страны и мира явилось непрерывное увеличение в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей при одновременном ужесточении экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов.

Цели процессов гидрооблагораживания весьма разнообразны. Моторные топлива подвергают гидроочистке с целью удаления гетероорганических соединений серы, азота, кислорода, мышьяка, галогенов, металлов и гидрирования непредельных углеводородов, тем самым улучшения эксплуатационных их характеристик. В частности, гидроочистка позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду. Глубокую гидроочистку бензиновых фракций проводят для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями. В результате гидрообессеривания вакуумных газойлей – сырья каталитического крекинга – повышаются выход и качество про-

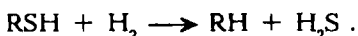
дуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.

Нефтяные масла подвергают неглубокому гидрообессериванию с целью осветления и снижения их коксуетности, кислотности и эмульгируемости. С заменой сольвентной очистки высоковязкого масляного сырья, например деасфальтизата, на гидрокрекинг появилась возможность производить масла с высоким индексом вязкости (более 105). Гидроочищенные масляные продукты удовлетворяют требованиям стандартов по цвету, стабильности, запаху, допустимому содержанию примесей и другим экологическим и эксплуатационным показателям.

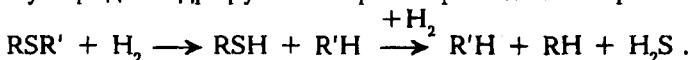
10.4.2. Химизм, термодинамика и кинетика реакций гидрогенолиза гетероорганических соединений сырья

Гидрогенолиз гетероорганических соединений в процессах гидрооблагораживания происходит в результате разрыва связей C-S, C-N, C-O и насыщения водородом образующихся гетероатомов и двойной связи у углеводородной части молекул нефтяного сырья. При этом сера, азот и кислород выделяются в виде соответственно H₂S, NH₃ и H₂O. Содержащиеся в сырье непредельные гидрируются до предельных парафиновых углеводородов. В зависимости от условий процессов возможны частичное гидрирование и гидрокрекинг полициклических ароматических и смолистоасфальтеновых углеводородов. Металлоорганические соединения сырья разрушаются, и выделяющиеся металлы отлагаются на катализаторе.

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



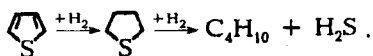
Сульфиды гидрируются через образование меркаптанов:



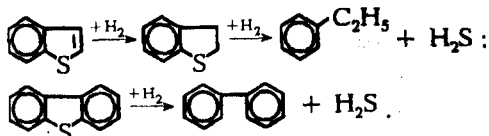
Дисульфиды гидрируются аналогично:



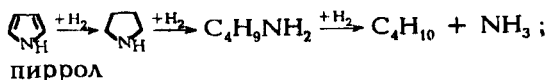
Циклические сульфиды, например тиофан и тиофен, гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов:



Бенз- и дибензтиофены гидрируются по схеме

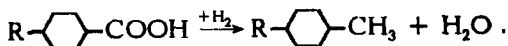


Гидрогенолиз азоторганических соединений. Азот в нефтяном сырье находится преимущественно в гетероциклах в виде производных пиррола и пиридина. Гидрирование их протекает в общем аналогично гидрированию сульфидов:



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

При гидрировании кислородных соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:



В табл. 10.12 приведены термодинамические данные для реакций гидрогенолиза некоторых серо- и кислородсодержащих органических углеводородов.

Как видно из этих данных, реакции гидрогенолиза гетероатомных углеводородов экзотермичны и протекают либо без изменения

Тепловой эффект и константы равновесия (Kp) реакций гидрогенолиза некоторых гетероорганических соединений (данные Ю.М.Жорова)

Реакция	Тепловой эффект, кДж/моль		Kp		Зависимость lnKp от T в интервале 300 – 800 К
	при 300 К	при 800 К	при 300 К	при 800 К	
$C_2H_5SH + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2S$	+ 47,9	+ 55,9	$2,6 \cdot 10^9$	$7,7 \cdot 10^3$	$\ln K_p = 0,84 + 6220/T$
$C_3H_7SH + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8 + H_2S$	+ 58,2	+ 66,6	$3,9 \cdot 10^{10}$	$9,0 \cdot 10^3$	$\ln K_p = -0,50 + 7470/T$
$CH_3SC_2H_5 + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_6 + H_2S$	+ 120,2	+ 135,3	$2,1 \cdot 10^{22}$	$4,7 \cdot 10^8$	$\ln K_p = 0,37 + 1531/T$
$CH_3SC_2H_5 + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + C_2H_6 + H_2S$	+ 108,6	+ 124,0	$1,1 \cdot 10^{21}$	$4,5 \cdot 10^8$	$\ln K_p = 2,06 + 1393/T$
$C_4H_9S + 4H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2S$	+ 262,4	+ 283,6	$5,3 \cdot 10^{30}$	18,5	$\ln K_p = -38,64 + 3282/T$
$C_4H_9S + 2H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2S$	+ 112,6	+ 121,8	$5,4 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^4$	$\ln K_p = -7,74 + 1406/T$
$C_4H_9S + 2H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2S$	+ 103,4	+ 117,0	$2,8 \cdot 10^{16}$	$6,3 \cdot 10^4$	$\ln K_p = -5,92 + 1313/T$
$C_{10}H_{21}OH + H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_{22} + H_2O$	+ 88,3	+ 92,4	$4,5 \cdot 10^{15}$	$7,8 \cdot 10^5$	$\ln K_p = -0,09 + 1085/T$

объема или в случае гидрогенолиза непредельных гетероорганических соединений (как, например, производных тиофена) – с уменьшением объема и более высоким экзотермическим эффектом. Следовательно, реакции гидрогенолиза всех без исключения гетероорганических соединений являются термодинамически низкотемпературными. Давление либо не оказывает влияния на равновесие газофазных реакций, либо благоприятствует образованию продуктов гидрогенолиза.

Из табл. 10.12 следует, что с повышением температуры константы равновесия реакций гидрогенолиза уменьшаются, особенно сильно для тиофена и его производных. Тем не менее в интервале температур, представляющем практический интерес, равновесие реакций практически нацело смещено вправо для всех гетероорганических соединений, за исключением тиофенов, для которых термодинамические ограничения все же ощутимы и их гидрирование следует проводить при пониженных температурах на высокоактивных катализаторах.

Ниже приведены данные о равновесной глубине гидрогенолиза тиофена при давлении 4 МПа в присутствии стехиометрического количества водорода при различных температурах:

Температура, К	500	600	700	800
Степень гидрогенолиза, % масс.	100	99,8	99,0	98,6

Требуемая применительно к современным процессам каталитического риформинга глубина очистки от серы до остаточного ее содержания в гидрогенизате $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ для прямогонных бензинов с исходным содержанием серы (200–1000) млн⁻¹ составит 99,8%. Таким образом, для обеспечения таковой глубины гидрогенолиза требуется проведение процесса при температурах ниже 350 °С.

На кинетику реакций гидрогенолиза сильное влияние оказывают тип и строение гетероорганических соединений. Скорость гидрогенолиза в общем возрастает в ряду тиофены < тиофаны < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны. С увеличением числа ароматических и циклопарафиновых колец в молекуле сероорганического соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает. Так, относительная скорость гидрогенолиза при идентичных условиях для тиофена, бензтиофена и дибензтиофена составляет соответственно 2,9; 2,8 и 1,0.

При одинаковом строении реакционная способность относительно гидрогенолиза понижается в ряду гетероорганических соединений: сероорганические < кислородоорганические < азотоорганические.

Среди азотсодержащих углеводородов циклические соединения подвергаются гидрогенолизу значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах.

Скорости реакций обессеривания нефтяных фракций удовлетворительно описываются формальным кинетическим уравнением типа

$$W = K P_S^{n_1} P_{H_2}^{n_2}$$

где P_S и P_{H_2} – парциальные давления сернистых соединений и водорода.

При гидрогенолизе индивидуальных сероорганических соединений и обессеривании узких нефтяных фракций порядок гидрообессеривания по сере обычно составляет $n_1 = 1$. При гидрообессеривании сырья широкого реакционного состава вследствие содержания в нем сернистых соединений, сильно различающихся по реакционной способности, кинетический порядок по сере может изменяться от 1 до 2 и более.

Порядок реакций гидрообессеривания по водороду (n_2) может быть также различным в зависимости от свойств сырья и условий процесса. По мере роста парциального давления водорода (P_{H_2}) в га-

зофазных процессах гидрооблагораживания n_2 может изменяться от 1 до 0 в интервале P_{H_2} от 0,1 до 3,5 МПа (то есть в зависимости от степени насыщения водородом поверхности катализатора). В жидкофазных процессах, в которых лимитирующей гидрообессеривание стадией является транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора, гидрогенолиз протекает по первому порядку по водороду вплоть до давлений ≈ 10 МПа.

Кинетическими исследованиями установлено, что кажущаяся энергия активации гидрообессеривания нефтяного сырья на алюмокобальтмолибденовом катализаторе в интервале температур 340 – 425 °С составляет 46 – 88 кДж/моль (11–21 ккал/моль).

10.4.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов и механизм их действия

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;
- 3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидро-гидрирующие свойства, но они не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах.

Молибден, вольфрам и их оксиды являются *n*-полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления – восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

Сульфиды же Mo и W являются *p*-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обуславливает протекание гетеро-

литических (ионных) реакций, в частности, расщепление С – S, С – N и С – O связей в гетероорганических соединениях.

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает их смесям и сплавам бифункциональные свойства – способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер.

Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают катализаторам на их основе дополнительных каталитических свойств.

Носители, обладающие кислотными свойствами, как, например, синтетические аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магниевые и цирконийсиликаты, фосфаты, придают катализаторам дополнительно изомеризирующие и расщепляющие (крекирующие) свойства. Отсюда понятно, почему катализаторы гидрообессеривания высококипящих и остаточных нефтяных фракций, особенно гидрокрекинга, изготавливаются с использованием кислотных носителей. Катализаторы на таких носителях, содержащие металлы VI и VIII групп, являются по существу полифункциональными.

В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденосиликатные (АНМС) катализаторы. В процессах глубокого гидрирования азотсодержащих и ароматических соединений парафинов и масляных фракций применяют алюмоникель или алюмокобальтвольфрамные катализаторы (АНВ или АКВ). В последние годы распространение получают цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга.

АКМ и АНМ катализаторы гидроочистки содержат 2–4 % масс. Co или Ni и 9–15 % масс. MoO₃ на активном γ -оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвер-

гают сульфидированию (осернению) в токе H_2S и H_2 , при этом их каталитическая активность существенно возрастает.

Активность АКМ и АНМ катализаторов зависит как от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов (Co + Mo или Ni+Mo), так и от отношения Co/Co+ Mo и Ni/Ni + Mo. У большинства марок зарубежных катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания суммарное содержание гидрирующих компонентов составляет 16 – 21 % масс., а отношение Co(Ni)/Co(Ni) + Mo колеблется в пределах 0,17 – 0,28. У отечественных катализаторов АКМ, АНМ и АНМС эти показатели составляют соответственно 16 и 0,52. Характеристика основных отечественных катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания дистиллятных фракций приведена в табл. 10.13.

АКМ катализатор высокоактивен в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений и обладает достаточно высокой термостойкостью. Он достаточно активен в реакциях гидрирования непредельных углеводородов, азотистых и кислородсодержащих соединений сырья и применим для гидроочистки всех топливных фракций нефти. Однако большой дефицит кобальта ограничивает его распространение.

АНМ катализатор, по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. Однако у него несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности.

АНМС катализатор имеет тот же состав гидрирующих компонентов, что и АНМ. Изготавливается добавлением к носителю (γ -оксиду алюминия) 5 – 7% масс. диоксида кремния. При этом увеличивается его механическая прочность и термостойкость, незначительно улучшается гидрирующая активность.

Катализаторы ГО-30-70 и ГО-117 отличаются от вышерассмотренных большим содержанием гидрирующих компонентов (до 28 % масс.), несколько большей каталитической активностью и повышенной механической прочностью.

Катализаторы GS-168 ш и GK-35 промотированы введением в состав их носителей соответственно алюмосиликата и цеолита типа Y и потому обладают повышенной расцепляющей активностью; могут использоваться для гидрооблагораживания дизельных и газойлевых фракций, а также гидрокрекинга дистиллятного сырья.

**Характеристика отечественных катализаторов
гидроочистки дистиллятных фракций**

Показатель	АКМ	АНМ	АНМС	ГО-30-70	ГКД-202	ГК-35	ГО-117	ГС-168ш
Насыпная плотность, кг/м ³	680	680	680	750	650	800	830	750
Удельная поверхность, м ² /г	120	120	120	220	230	207	-	-
Содержание, % масс.								
CoO, >	4,0	0	0	0	0,4	0	0	0
NiO, >	0	4,0	4,0	4,0-5,0	5,0	7,0-8,5	7,0	3,5
MoO ₃ , >	12,0	12,0	12,0	17,0-19	13,0	18,0-19	21,0	14,5
Fe ₂ O ₃ , <	0,16	0,16	0,16	0,25	-	-	0,16	-
Na ₂ O ₃ , <	0,08	0,08	0,08	0,1	0,4	0,4	0,08	-
Носитель	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + SiO ₂	Al ₂ O ₃	алюмо- силикат + цеолит	цеолит	Al ₂ O ₃	алюмо- силикат
Диаметр гранул, мм	4-5	4-5	4-6	4-5	1,5-2,2	3,5	4,0	3-5
Индекс прочности, кг/мм	1,1	1,1	1,2	1,2	2,2	1,8	1,8	1,9
Относительная активность по обессериванию, усл.ед., >	95	95	95	-	92	85	-	-
Межрегенерационный период, мес.	11	11	11	11	22-24	11-20	11	22
Общий срок службы, мес.	36	36	36	48	48-60	48	48	36-48
Очищаемая фракция	топливные			бензи- новая	дизельная		вакуумный газойль	

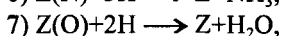
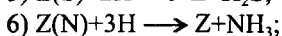
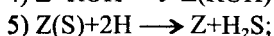
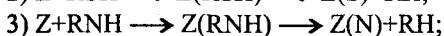
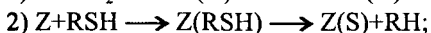
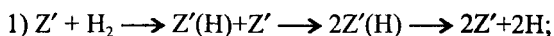
Катализатор ГКД-202 отличается от ГК-35 меньшим содержанием гидрирующих металлов (18 % масс.); изготавливается с использованием в качестве носителя алюмосиликата с добавкой цеолита; обладает наилучшими показателями по механической прочности, межрегенерационному пробегу и сроку службы катализатора; по активности в реакциях обессеривания находится на уровне катализаторов АКМ и АНМ. Этот катализатор является базовым для процессов гидроочистки реактивных и дизельных фракций – сырья процессов цеолитной депарафинизации.

Несмотря на проведенные во многих странах мира многолетние исследования с применением комплекса разнообразных физико-химических методов до сих пор не установлено, какие именно структуры и фазовый состав катализаторов гидрогенизационных процессов соответствуют каталитически активному их состоянию.

Кобальт (никель) и молибден (вольфрам) образуют между собой сложные объемные и поверхностные соединения типа молибдатов (вольфраматов) кобальта (никеля), которые при сульфировании формируют каталитически активные структуры сульфидного типа Co_xMoS_y , (Ni_xMoS_y) , Co_xWS_y , (Ni_xWS_y) . Возможно также образование на поверхности носителя Al_2O_3 каталитически неактивных шпинельных фаз типа алюминатов кобальта (никеля) и молибдата (вольфрамата) алюминия.

Наиболее вероятной структурой в сульфидированных АКМ катализаторах, ответственной за бифункциональные их каталитические свойства, считается фаза $CoMoS_2$.

По аналогии с механизмами реакций, осуществляемых в процессах каталитического риформинга на платине (см. § 10.2.2) и паровой конверсии углеводородов (§ 9.1), можно предположить, что реакции гидрогенолиза гетероатомных углеводородов на АКМ и АНМ катализаторах протекают также многостадийно через хемосорбцию реактантов на активных центрах как кобальта (никеля), так и молибдена. При этом на кобальте (никеле) осуществляются активация H_2 и спилlover атомарного активного водорода, а на молибдене протекают сульфирование (осернение), азотирование и окисление с образованием поверхностных соединений $Mo(S)$, $Mo(N)$ и $Mo(O)$, которые под действием активированного водорода подвергаются десульфированию (обессериванию), деазотированию и восстановлению:



где Z' и Z – соответственно активные центры кобальта (никеля) и молибдена.

При установившемся режиме в процессе достигается стационарное состояние по поверхностным концентрациям σ_s , σ_N и σ_o в зависимости от прочности связей C-S, C-N и C-O, активности катализатора и параметров гидрогенолиза. При этом активные центры кобальта (никеля) при избытке водорода полностью заняты активированным водородом (отсюда серостойкость катализаторов и кажущийся нулевой порядок суммарной реакции по водороду).

Возможны также иные маршруты элементарных реакций гидрогенолиза, в том числе через мультиплетную хемосорбцию реагентов, что энергетически более выгодно.

10.4.4. Основы управления гидрогенизационными процессами

Сырье. Сырьем процессов гидрооблагораживания являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль и смазочные масла, содержащие серу, азот и непредельные углеводороды. Содержание гетероатомных углеводородов в сырье колеблется весьма значительно в зависимости от фракционного и химического состава дистиллятов. По мере утяжеления сырья увеличивается не только общее содержание, но и доля наиболее термостабильных в отношении гидрогенолиза гетероорганических соединений (табл. 10.14).

В то же время требования к содержанию гетеропримесей в гидрогенизатах снижаются по мере утяжеления сырья. Так, допустимое содержание серы в гидроочищенном бензине – сырье устано-

Таблица 10.14

Содержание серы, азота, металлов и коксуемость во фракциях товарной смеси западно-сибирских нефтей

Фракция	Предел температур кипения, °С	Содержание в сырье, % масс.			Коксуемость, % масс.
		сера	азот	металлы 1/млн	
Бензиновая	85-180	0,05	Следы	-	-
Керосиновая	140-240	0,1	0,003	-	-
Дизельная	180-350	1,3	0,01	-	-
Вакуумная	350-500	1,6	0,11	0,3	0,3
Вакуумная	350-540	4,8	0,14	0,8	0,8

вок каталитического риформинга – составляет 1 млн^{-1} , в реактивном и дизельном топливах оно не должно превышать соответственно 0,05 и 0,2 %, а в вакуумном дистилляте – 0,3 %. Это несколько нивелирует ре-

Усредненные показатели работы современных промышленных установок гидрооблагораживания различных видов сырья

Показатель	Бензин (керосин)	Дизельное топливо	Вакуумный газойль	Нефтяные остатки
Температура, °С	300-400	340 - 400	380-410	380-410
Давление, МПа	1,5-2,0	2,5-4,0	4,0-5,0	7,0-15,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	5,0-10,0	3,5-5,0	1,0-2,0	0,5-1,0
Циркуляция водородсодержащего газа, м ³ /м ³	150	200	500	До 1000
Остаточное содержание серы, %	0,0001	0,1-0,2	0,1-0,5	0,3-0,5
Степень обессеривания, %	99	92-97	85-95	70-75
Ресурс службы катализатора, т сырья/кг	100	150-200	50-80	-
Срок службы катализатора, годы	5-8	4-6	2-4	1-2
Число регенераций	2-3	2-4	2-3	1-2

жимные параметры облагораживания сырья различного фракционного состава (табл. 10.15).

Расход водорода на гидроочистку и гидрообессеривание также зависит от содержания гетеропримесей в сырье и его происхождения.

Температура, объемная скорость сырья и давление оказывают влияние на скорость и глубину гидрогенолиза гетеропримесей в газофазных процессах гидроочистки топливных фракций в полном соответствии с химической кинетикой. Как видно из рис. 10.11,а, б, требуемая применительно к дизельным топливам глубина обессеривания 90–93 % достигается при объемной скорости 4 ч⁻¹, давлении 4 МПа и температурах 350–380 °С. При температурах свыше 420° С из-за более быстрого ускорения реакций гидрокрекинга возрастает выход газов и легких углеводородов, увеличиваются коксообразование и расход водорода. Для каждого вида сырья и катализатора существует свой оптимальный интервал режимных параметров (см. табл. 10.15).

Сырье, выкипающее выше 350 °С, находится при гидрообессеривании в основном в жидкой фазе, и повышение давления увеличивает скорость реакций более значительно, ускоряя транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора. Из-за удорожания оборудования увеличение давления ограничивают в пределах до 7–8 МПа.

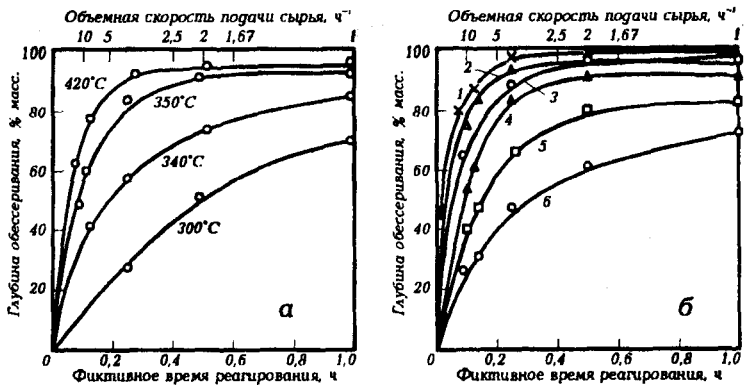


Рис. 10.11. Зависимость глубины обессеривания дизельного топлива от объемной скорости подачи сырья: а – при 4 МПа и разной температуре (данные В.М. Курганова и др.); б – при 380°C и давлении: 1 – 15 МПа; 2 – 10 МПа; 3 – 4 МПа; 4 – 2,2 МПа; 5 – 1,1 МПа; 6 – 0,55 МПа

Парциальное давление водорода и кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ). При повышении общего давления процесса растет парциальное давление водорода. На этот параметр влияет и кратность циркуляции ВСГ и концентрация в нем водорода, ее составляющая в промышленных условиях от 60 до 90 % об. Чем выше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции. Так, $K_{\text{ВСГ}} = 450 \text{ м}^3/\text{м}^3$ с концентрацией водорода 60 % об. будет эквивалентна $K_{\text{ВСГ}} = 300 \text{ м}^3/\text{м}^3$ с концентрацией водорода 90 % об. Как видно из табл. 10.15, кратность циркуляции ВСГ в зависимости от качества сырья изменяется в пределах от 150 до $1000 \text{ м}^3/\text{м}^3$, при этом повышенную $K_{\text{ВСГ}}$ применяют для утяжеленного сырья.

Кратность циркуляции ВСГ влияет также на долю испаряющегося сырья и продолжительность контакта сырья с катализатором.

Хотя реакции гидрогенолиза гетероорганических соединений экзотермичны, процессы гидроочистки топливных фракций проводят обычно в адиабатическом реакторе без отвода тепла реакций, поскольку температурный градиент обычно не превышает 10 °С.

В реакторах установок гидрообессеривания и гидрокрекинга высококипящих фракций с повышенным содержанием гетеропримесей предусматривается отвод тепла реакций подачей охлажденного ВСГ через распределительные устройства между слоями катализатора.

Регенерация катализатора. В процессе эксплуатации катализатор постепенно теряет свою активность в результате закоксовывания и отложения на его поверхности металлов сырья. Для восстановления первоначальной активности катализатор подвергают регенерации окислительным выжигом кокса. В зависимости от состава катализатора применяют газовоздушный или паровоздушный способ регенерации. Цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга нельзя подвергать паровоздушной регенерации.

Газовоздушная регенерация обычно проводится смесью инертного газа с воздухом при температуре до 530 °С. При этом регенерируемый катализатор ускоряет реакции горения кокса.

Паровоздушная регенерация проводится смесью, нагретой в печи до температуры начала выжига кокса. Смесь поступает в реактор, где происходит послыйный выжиг кокса, после чего газы сбрасываются в дымовую трубу.

10.4.5. Промышленные процессы гидрооблагораживания дистилятных фракций

Промышленные установки гидрогенизационной переработки нефтяного сырья включают следующие блоки: реакторный, сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ, очистки ВСГ от сероводорода, компрессорную, стабилизации гидрогенизата. Установки гидрокрекинга имеют дополнительно фракционирующую колонну.

Установки имеют много общего по аппаратурному оформлению и схемам реакторных блоков, различаются по мощности, размерам аппаратов, технологическому режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гидрогенизатов. Установки предварительной гидроочистки бензинов – сырья каталитического риформинга – различаются также вариантом подачи ВСГ: с циркуляцией или без циркуляции «на проток». На всех остальных типах установок применяется только циркуляционная схема подачи ВСГ.

Схема подачи ВСГ «на проток» применяется только на комбинированных установках гидроочистки и каталитического риформинга (со стационарным слоем катализатора и проводимого под повышенным давлением водорода) прямогонных бензинов с пониженным содержанием сернистых соединений (<0,1 % масс.). Такая схема пре-

дусматривает «жесткую связь» по водороду между каталитическим риформингом и гидроочисткой. По этой схеме весь ВСГ риформинга под давлением процесса подается в реакторы гидроочистки. Схема удобна в эксплуатации и более проста по аппаратурному оформлению.

В схеме с циркуляцией ВСГ легко поддерживается постоянное соотношение водород:сырье. Наличие циркуляционного компрессора позволяет в зависимости от качеств катализатора и сырья, концентрации водорода в ВСГ регулировать требуемую кратность циркуляции ВСГ, дает возможность проводить газовоздушную регенерацию катализаторов.

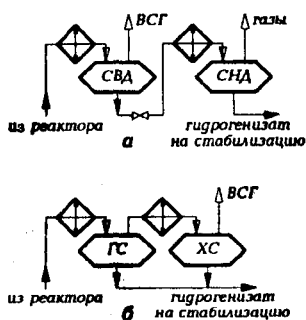


Рис. 10.12. Схемы холодной (а) и горячей (б) сепарации ВСГ: СВД и СНД — сепараторы высокого и низкого давления; ГС и ХС — горячий и холодный сепараторы

На промышленных гидрогенизационных установках применяется 2 способа сепарации ВСГ из газопродуктовой смеси: холодная (низкотемпературная) и горячая (высокотемпературная) (рис. 10.12, а, б).

Холодная сепарация ВСГ применяется на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фракций; заключается в охлаждении газопродуктовой смеси, отходящей из реакторов гидроочистки, сначала в теплообменниках, затем в холодильниках (воздушных и водяных) и выделения ВСГ в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении. В сепараторе низкого давления выделяют низкомолекулярные углеводородные газы.

Горячая сепарация ВСГ применяется преимущественно на установках гидрообессеривания высококипящих фракций нефти: дизельных топлив, вакуумных газойлей, масляных дистиллятов и парафинов. Газопродуктовая смесь после частичного охлаждения в теплообменниках поступает в горячий сепаратор; выделяемые в нем ВСГ и углеводородные газы охлаждаются до низкой температуры в воздушных и водяных холодильниках и далее поступают в холодный сепаратор, где отбирается ВСГ с достаточно высокой концентрацией водорода.

Схема холодной сепарации (а) ВСГ, по сравнению с горячей (б), обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основным достоинством варианта горячей сепарации является меньший расход как тепла, так и холода.

Различие в применяемых на гидрогенизационных установках схемах стабилизации гидрогенизатов (отпаркой водяным паром при низком давлении или подогретым водородсодержащим газом при повышенном давлении, с подогревом низа стабилизационной колонны горячей струей через печь или рибойлером; применительно к гидрообессериванию масляных дистиллятов – с дополнительной разгонкой под вакуумом) обуславливается фракционным составом сырья, ресурсами ВСГ и водяного пара и т.д.

На НПЗ применяют следующие два варианта регенерации насыщенного раствора моноэтаноламина – абсорбента сероочистки ВСГ от H_2S : непосредственно на самой установке гидрооблагораживания либо централизованную регенерацию в общезаводском узле.

Основным аппаратом гидрогенизационных установок является реактор со стационарным слоем катализатора.

На рис. 10.13 приведена конструкция двухсекционного реактора гидроочистки дизельного топлива. Он представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами. Корпус реактора изготавливается из двухслойной стали 12ХМ и 08Х18Н10Т.

Верхний слой катализатора засыпается на колосниковую решетку, а нижний – на форфоровые шарики, которыми заполняется сферическая часть нижнего днища.

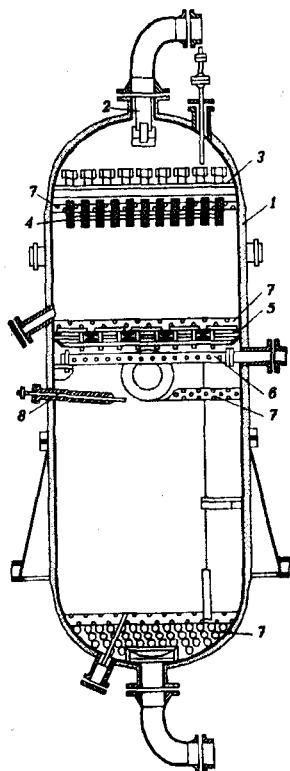


Рис. 10.13. Реактор гидроочистки дизельного топлива: 1 – корпус; 2 – распределитель и гаситель потока; 3 – распределительная непровальная тарелка; 4 – фильтрующее устройство; 5 – опорная колосниковая решетка; 6 – коллектор ввода водорода; 7 – фарфоровые шары; 8 – термопара

Таблица 10.16

Основные режимные параметры и показатели промышленных установок гидроочистки дизельных топлив

Показатель	Л-24-6	Л-24-7 ЛЧ-24-7	Секция ГО ЛК -6у	ЛЧ-24-2000
Мощность по сырью, тыс.т/год				
проектная	900	1200	2000	2000
фактическая	1200-1500	1500-2000	2000	2000
Давление в реакторе, МПа	2,8-3,7	2,8-4,0	5,2-5,5	5,0
Температура в реакторе, °С	340 - 400	340-400	350-400	360-400
Кратность циркуляции ВСГ, м ³ /м ³	250 - 300	200-350	350 - 500	250
Объемная скорость сырья, ч ⁻¹	3-5	3-5	4,3	4,5
Выход стабильного гидрогенизата, % масс.	95,3	97,0	95,3	97
Содержание серы, % масс.: в сырье	0,6-1,6	0,6-1,6	0,6-1,6	0,8
в гидрогенизате	0,1-0,2	0,1-0,2	0,12-0,16	0,15
Расход водорода, % масс.	0,4	0,35	0,42	0,4
Количество потоков	1	2	1	1
Тип реактора аксиальный	бимет.	футер.	бимет.	бимет.
Тип сепарации	Г	Х	Х	Г
Способ стабилизации	ВСГ	ВСГ	в. п.	ВСГ
Наличие секции регенерации МЭА	+	+	-	+

Для отвода избыточного тепла реакций под колосниковой решеткой вмонтирован коллектор для подачи холодного ВСГ.

Сырье, подаваемое через штуцер в верхнем днище, равномерно распределяется по всему сечению и сначала для задерживания механических примесей проходит через фильтрующие устройства, состоящие из сетчатых корзин, погруженные в верхний слой катализатора. Промежутки между корзинами заполнены фарфоровыми шарами. Газосырьевая смесь проходит через слой катализатора в обеих секциях и по штуцеру нижней секции выводится из реактора.

Гидроочистку прямогонных бензиновых фракций осуществляют на секциях гидроочистки установок каталитического риформинга или комбинированных установок ЛК-6у.

Для гидроочистки реактивных топлив используют специализированные установки типа Л-24-9РТ, а также секции гидроочистки КУ ЛК-6у.

Гидроочистку прямогонных дизельных фракций проводят на установках типа Л-24-6, Л-24-7, ЛЧ-24-7, ЛЧ-24-2000 и секциях гидроочистки КУ ЛК-6у (табл. 10.16).

Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000 приведена на рис. 10.14. Циркуляционный ВСГ смешивается с сырьем, смесь нагревается в сырьевых теплообменниках и в трубчатой печи П-1 до температуры реакции и поступает в реактор Р-1. После реактора газопродуктовая смесь частично охлаждается в сырьевых теплообменниках (до температуры 210-230 °С) и поступает в секцию горячей сепарации ВСГ, состоящей из сепараторов С-1 и С-2. ВСГ, выводимый из холодного сепаратора С-2, после очистки МЭА в абсорбере К-2 подается на циркуляцию. Гидрогенизаты горячего и холодного сепараторов смешиваются и направляются на стабилизационную колонну К-1, где подачей подогретого в П-1 отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляются углеводородные газы и отгон (бензин).

Ниже приводится материальный баланс установок гидроочистки бензина (I), керосина (II), дизельного топлива (III) и гидрообессеривания вакуумного дистиллята – сырья каталитического крекинга (IV).

	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>
<i>Взято, %</i>				
<i>Сырье</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>	<i>100,00</i>
<i>Водород 100%-ный на реакцию</i>	<i>0,15*</i>	<i>0,25</i>	<i>0,40</i>	<i>0,65</i>
<i>Всего</i>	<i>100,15</i>	<i>100,25</i>	<i>100,40</i>	<i>100,65</i>
<i>Получено, %</i>				
<i>Гидроочищенное топливо</i>	<i>99,00</i>	<i>97,90</i>	<i>96,90</i>	<i>86,75</i>
<i>Дизельная фракция</i>	—	—	—	<i>9,2</i>
<i>Отгон</i>	—	<i>1,10</i>	<i>1,3</i>	<i>1,3</i>
<i>Углеводородный газ</i>	<i>0,65</i>	<i>0,65</i>	<i>0,60</i>	<i>1,5</i>
<i>Сероводород</i>	—	<i>0,20</i>	<i>1,2</i>	<i>1,5</i>
<i>Потери</i>	<i>0,5</i>	<i>0,4</i>	<i>0,4</i>	<i>0,4</i>
<i>Всего</i>	<i>100,15</i>	<i>100,25</i>	<i>100,40</i>	<i>100,65</i>

*Общий расход с учетом потерь на растворение.

Гидроочистка вакуумных дистиллятов. Вакуумные дистилляты являются традиционным сырьем для процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга. Качество вакуумных газойлей определяется глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. Вакуумные га-

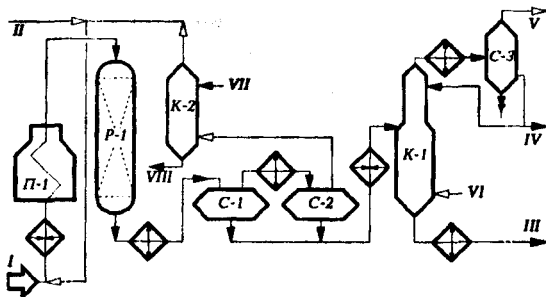


Рис. 10.14. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000: I — сырье; II — свежий ВСГ; III — гидрогенизат; IV — бензин; V — углеводородный газ на очистку; VI — отдувочный ВСГ; VII — регенерированный МЭА; VIII — раствор МЭА на регенерацию

зойли 350—500 °С практически не содержат металлорганических соединений и асфальтенов, а их коксуемость не превышает обычно 0,2 %. С повышением $t_{\text{кк}}$ до 540 – 560 °С коксуемость возрастает в 4–10 раз, содержание металлов – в 3–4 раза, серы – на 20–45 %. Влияние содержащихся в сырье металлов,

азотистых соединений и серы проявляется в снижении активности работы катализатора за счет отложения кокса и необратимого отравления металлами.

Гидроочистка вакуумного газойля 350–500 °С не представляет значительных трудностей и проводится в условиях и на оборудовании, аналогичных для гидроочистки дизельных топлив. При давлении 4–5 МПа, температуре 360–410 °С и объемной скорости сырья 1–1,5 ч⁻¹ достигается 89–94%-ная глубина обессеривания; содержание азота снижается на 20–30%, металлов – на 75–85 %, а коксуемость – на 65–70 %.

Гидроочистку тяжелых дистиллятов деструктивных процессов (коксования, висбрекинга) обычно проводят в смеси с прямогонными дистиллятами в количестве до 30 %.

Гидроочистка масляных рафинатов применяется в основном для осветления и улучшения их стабильности против окисления; одновременно уменьшается их коксуемость и содержание серы (глубина обессеривания – 30–40 %); индекс вязкости несколько увеличивается (на 1–2 единицы); температура застывания масла повышается на 1–3 °С. Выход базовых масел дистиллятных и остаточных рафинатов составляет более 97 % масс.

Типовые установки гидроочистки масел и парафинов (типа Г-24/1 производительностью 360 тыс. т/год) включают до пяти технологических потоков.

Установки гидроочистки масел отличаются от гидроочистки дизельных топлив только способом стабилизации гидрогенизата: отгонка углеводородных газов и паров бензина осуществляется подачей водяного пара; затем стабильное масло подвергается осушке в вакуумной колонне под давлением 13,3 кПа.

Технологический режим процесса гидроочистки масляных рафинатов следующий:

<i>Катализатор</i>	<i>АКМ или АНМ</i>
<i>Температура в реакторе, °С</i>	<i>280–325 °С</i>
<i>Давление в реакторе, МПа</i>	<i>3,5–4,0</i>
<i>Объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹</i>	<i>1,5–3,0</i>
<i>Кратность циркуляции ВСГ, м³/м³</i>	
<i>для дистиллятного рафината</i>	<i>250–300</i>
<i>остаточного</i>	<i>500–600</i>
<i>Содержание Н₂ в ВСГ, % об.</i>	<i>75–85</i>

10.4.6. Процессы гидрооблагораживания нефтяных остатков

В современной мировой нефтепереработке наиболее актуальной и сложной проблемой является облагораживание (деметаллизация, деасфальтизация и обессеривание) и каталитическая переработка (каталитический крекинг, гидрокрекинг) нефтяных остатков – гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20 – 55 %.

Трудности, которые возникают при разработке таких процессов, связаны не с осуществлением самих химических реакций гидрогенолиза или крекинга, а в основном сопутствующим в каталитических процессах явлением необратимого отравления катализаторов металлоорганическими соединениями сырья.

Достаточно подробная характеристика нефтяных остатков была приведена в табл. 7.4 применительно к термодеструктивным процессам их переработки. Наиболее важными из показателей качества нефтяных остатков как сырья для каталитических процессов их облагораживания и переработки являются содержание металлов (определяющее степень дезактивации катализатора и его расход) и коксуемость (обуславливающая коксовую нагрузку регенераторов каталитического крекинга или расход водорода в гидро-

генизационных процессах). Именно эти показатели были положены в основу принятой за рубежом классификации остаточных видов сырья для процессов каталитического крекинга. По содержанию металлов и коксуемости в соответствии с этой классификацией нефтяные остатки подразделяют на следующие четыре группы:

<i>Группа</i>	<i>Коксуемость, % масс.</i>	<i>Содержание металлов, г/т (ppm)</i>
<i>I</i>	<i>менее 5</i>	<i>менее 10</i>
<i>II</i>	<i>5–10</i>	<i>10–30</i>
<i>III</i>	<i>10–20</i>	<i>30–150</i>
<i>IV</i>	<i>более 20</i>	<i>более 150</i>

I. Высококачественное сырье (например, мазут мангышлакской или грозненской нефтей). Его можно перерабатывать без предварительной подготовки на установках ККФ лифт-реакторного типа с пассивацией металлов и отводом тепла в регенераторах.

II. Сырье среднего качества. Его можно перерабатывать на установках ККФ последних моделей с двухступенчатым регенератором и отводом избытка тепла без предварительной подготовки, но при повышенном расходе металлостойкого катализатора и с пассивацией отравляющего действия металлов сырья.

III и IV. Сырье низкого качества (например, мазуты и гудроны западно-сибирской, ромашкинской и арланской нефтей). Каталитическая их переработка требует обязательной предварительной подготовки – деметаллизации и деасфальтизации.

Вышеприведенная классификация нефтяных остатков применима и для характеристики качества сырья гидрокаталитических процессов, однако применительно к этим процессам важнее содержание металлов, чем коксуемость.

Для переработки мазутов в малосернистое котельное топливо предложены и реализованы следующие методы «непрямого» гидрообессеривания:

– вакуумная (или глубоковакуумная) перегонка мазута с последующим гидрообессериванием вакуумного (глубоковакуумного) газойля и смешение последнего с гудроном (содержание серы в котельном топливе 1,4–1,8 %);

– вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим обессериванием вакуумного газойля и деасфальтизата и

смешение их с остатком деасфальтизации (содержание серы в котельном топливе 0,4— 1,4 %);

– вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим гидрообессериванием вакуумного газойля и деасфальтизата и их смешение (содержание серы в котельном топливе составит 0,2 – 0,3 %), остаток деасфальтизации подвергается газификации или отдельной переработке с получением битумов, пеков, связующих, топливного кокса и т.д.

Для обеспечения глубокой безостаточной переработки нефти необходимы либо прямое гидрообессеривание нефтяных остатков с ограниченным содержанием металлов с использованием нескольких типов катализаторов, или каталитическая переработка с предварительной деме­таллизацией и деасфальтизацией гудронов.

Краткие сведения о промышленных процессах подготовки сырья для каталитической переработки нефтяных остатков (со­львентной и термоадсорбционной деасфальтизацией) были приведены в главе 8 (§ 8.5.2).

Современные зарубежные промышленные установки гидрообессеривания нефтяных остатков различаются между собой в основном схемами реакторных блоков и по этому признаку можно подразделить их на следующие варианты:

1) гидрообессеривание в одном многослойном реакторе с использованием в начале процесса крупнопористых металлоемких катализаторов и затем – катализаторов с высокой гидрообессеривающей активностью;

2) гидрообессеривание в двух- и более ступенчатых реакторах со стационарным слоем катализатора, из которых головной (предварительный) реактор предназначен для деме­таллизации и деасфальтизации сырья на дешевых металлоемких (часто нерегенерируемых) катализаторах, а последний (или последние) – для гидрообессеривания деме­таллизованного сырья;

3) гидрообессеривание в реакторе с трехфазным псевдооживленным слоем катализатора. Псевдооживленный слой позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим реагирования и поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счет непрерывного вывода из реактора

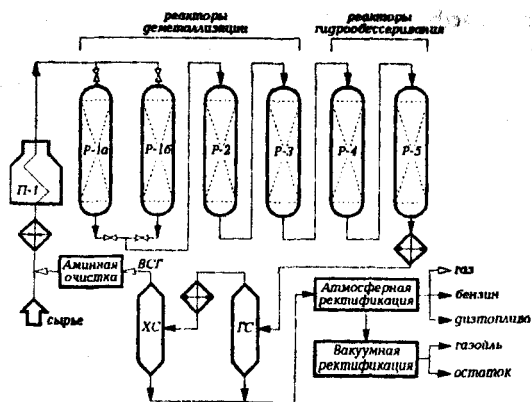


Рис. 10.15. Принципиальная технологическая схема установки гидрообессерования нефтяных остатков ФИН

части катализатора и замены его свежим или регенерированным. Однако из-за существенных недостатков, таких, как большие габариты и масса толстостенных реакторов, работающих под высоким давлением водорода, сложность шлюзовой системы ввода и вывода катализаторов, большие капита-

льные и эксплуатационные расходы, процессы гидрообессеривания и гидро крекинга в псевдоожиженном слое не получили до сего времени широкого распространения в нефтепереработке.

Из промышленно-освоенных процессов оригинальным, наиболее технологически гибким и достаточно эффективным является процесс гидрообессеривания тяжелых нефтяных остатков «Хайвал», разработанный Французским институтом нефти. Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 10.15.

Реакторный блок установки состоит из поочередно работающих защитных реакторов P-1a и P-1б, двух последовательно работающих основных реакторов P-2 и P-3 глубокой гидродеметаллизации и двух последовательно работающих реакторов гидрообессеривания P-4 и P-5. Защитные реакторы P-1a и P-1б работают в режиме взаимозаменяемости: когда катализатор в работающем реакторе потеряет свою деметаллизирующую активность, переключают на другой резервный реактор без остановки установки. Продолжительность непрерывной работы реакторов составляют: защитных – 3–4 месяца, а остальных – 1 год.

Исходное сырье (мазуты, гудроны) смешиваются с ВСГ, реакционная смесь нагревается в печи П-1 до требуемой температуры и последовательно проходит защитный и основные реакторы гидродеметаллизации и реакторы гидрообессеривания. Продукты гидрообес-

серивания подвергаются горячей сепарации в горячем и холодном газосепараторах, далее стабилизации и фракционированию на атмосферных и вакуумных колоннах.

В качестве катализатора в процессе используется модифицированный гидрирующими металлами оксид алюминия, обладающий высокой металлоемкостью (катализатор имеет шероховатую поверхность с порами в форме «ежа»).

10.5. Каталитические процессы гидрокрекинга нефтяного сырья

Гидрокрекинг – каталитический процесс переработки нефтяных дистиллятов и остатков при умеренных температурах и повышенных давлениях водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами (а в процессах селективного гидрокрекинга – и ситовым эффектом).

Гидрокрекинг позволяет получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов (сжиженных газов $C_3 - C_4$, бензина, реактивного и дизельного топлив, компонентов масел) практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий, является одним из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов.

В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1) гидрокрекинг бензиновых фракций с целью получения легких изопарафиновых углеводородов, представляющих собой ценное сырье для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к автомобильным бензинам;

2) селективный гидрокрекинг бензинов с целью повышения октанового числа, реактивных и дизельных топлив с целью понижения температуры их застывания;

3) гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций и газойлей каталитического крекинга с целью снижения содержания в них ароматических углеводородов;

4) легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;

- 5) гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с целью получения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;
- 6) гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

10.5.1. Особенность химизма и механизма реакций гидрокрекинга. Катализаторы процесса

Гидрокрекинг можно рассматривать как совмещенный процесс, в котором одновременно осуществляются реакции как гидрогенолиза (то есть разрыв связей C-S, C-N и C-O) и дегидро-гидрирования, так и крекинга (то есть разрыв связи C-C), но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по сравнению с исходным сырьем, очищенных от гетероатомов, не содержащих олефинов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге.

Результаты гидрокрекинга (материальный баланс и качество продуктов) нефтяного сырья в сильной степени определяются свойствами катализатора: его гидрирующей и кислотной активностями и их соотношением. В зависимости от целевого назначения могут применяться катализаторы с преобладанием либо гидрирующей, либо крекирующей активностью. В результате будут получаться продукты соответственно легкого или глубокого гидрокрекинга.

В основе каталитических процессов гидрокрекинга нефтяного сырья лежат реакции:

– гидрогенолиза гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и гидрирование ароматических углеводородов и непредельных соединений (то есть все те реакции, которые протекают при гидрооблагораживании);

– крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов, dealкилирования циклических структур и изомеризации образующихся низкомолекулярных парафинов.

Реакции ароматизации и поликонденсации до кокса, протекающие при каталитическом крекинге, в процессах гидрокрекинга, проводимых при высоком давлении водорода и пониженных температурах, сильно заторможены из-за термодинамических ограничений и гидрирования коксогенов посредством спилловера водорода.

Гидрогенолиз серо-, азот- и кислородсодержащих соединений протекает по механизму так же, как в процессах гидроочистки, и завершается образованием сероводорода, аммиака, воды и соответствующего углеводорода.

Гидрирование ароматических углеводородов осуществляется последовательным насыщением ароматических колец с возможным сопутствующим разрывом образующихся нафтеновых колец и деалкилированием.

Гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов на катализаторах с высокой кислотной активностью осуществляется по карбений-ионному механизму преимущественно с разрывом в средней части с наименьшей энергией связи С–С. Как и при каталитическом крекинге, вначале на металлических центрах катализатора происходит дегидрирование парафинов с образованием алкенов. Затем алкены на кислотных центрах легко превращаются в карбокатионы и инициируют цепной карбений-ионный процесс. Скорость гидрокрекинга при этом также возрастает с увеличением молекулярной массы алканов. Изопарафины с третичными углеродными атомами подвергаются крекингу со значительно большей скоростью, чем нормальные алканы. Так как распад карбений-ионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трех атомов углерода, сильно эндотермичен, при гидрокрекинге почти не образуется метан и этан и высок выход изобутана и изопентанов (больше равновесного). На катализаторах с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностями происходит интенсивное насыщение карбений-ионов, в результате образуются парафины с большим числом атомов углерода в молекуле, но менее изомеризованные, чем на катализаторах с высокой кислотностью.

Основные отличия гидрокрекинга от каталитического крекинга заключаются в том, что общая конверсия парафинов выше в первом процессе, чем во втором. Это обусловлено легкостью образования алкенов на гидро-дегидрирующих центрах катализаторов гидрокрекинга. В результате наиболее медленная и энергоемкая стадия цепного механизма – инициирование цепи – при гидрокрекинге протекает быстрее, чем при каталитическом крекинге без водорода. Катализаторы гидрокрекинга практически не закоксовываются, так как алкены подвергаются быстрому гидрированию и не успевают вступить в дальнейшие превращения с образованием продуктов полимеризации и уплотнения.

Нафтены с длинными алкильными цепями при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью подвергаются изомеризации и распаду цепей, как парафиновые углеводороды. Расщепление кольца происходит в небольшой степени. Интенсивно протекают реакции изомеризации шестичленных в пятичленные нафтены. Бициклические нафтены превращаются преимущественно в моноциклические с высоким выходом производных циклопентана. На катализаторах с низкой кислотной активностью протекает в основном гидрогенолиз – расщепление кольца с последующим насыщением образовавшегося углеводорода.

Катализаторы. Ассортимент современных катализаторов гидрокрекинга достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса. Обычно они состоят из следующих трех компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру.

В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галоген.

Гидрирующим компонентом обычно служат те металлы, которые входят в состав катализаторов гидроочистки: металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo или W). Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняет кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийселикаты.

Сульфиды и оксиды молибдена и вольфрама с промоторами являются бифункциональными катализаторами (с п- и р-проводимостями): они активны как в реакциях гидрирования – дегидрирования (гомолитических), так и в гетеролитических реакциях гидрогенолиза гетероатомных углеводородов нефтяного сырья. Однако каталитическая активность Mo и W, обуславливаемая их дырочной проводимостью, недостаточна для разрыва углерод – углеродных связей. Поэтому для осуществления реакций крекинга углеводородов необходимо наличие кислотного компонента. Следовательно, катализаторы процессов гидрокрекинга являются по существу минимум трифункциональными, а селективного гидрокрекинга – тетрафункциональными.

нальными, если учесть их молекулярно-ситовые свойства. Кроме того, когда кислотный компонент в катализаторах гидрокрекинга представлен цеолитсодержащим алюмосиликатом, следует учесть также специфические крекирующие свойства составляющих кислотного компонента. Так, на алюмосиликате – крупнопористом носителе – в основном проходят реакции первичного неглубокого крекинга высокомолекулярных углеводородов сырья, в то время как на цеолите – реакции последующего более глубокого крекинга – с изомеризацией среднемолекулярных углеводородов. Таким образом, катализаторы гидрокрекинга можно отнести к полифункциональным.

Значительно лучшие результаты гидрокрекинга достигаются при использовании катализаторов с высокой кислотной и оптимальной гидрирующей активностями, достоинства которых применительно к промышленным видам сырья заключаются в следующем.

1. Низок выход парафинов $C_1 - C_3$ и особенно метана и этана.
2. Бутановая фракция содержит 60 – 80 % изобутана.
3. Пентановая и гексановая фракции на 90 – 96 % состоят из изомеров. Циклопарафины C_6 содержат около 90 % метилциклопентана. В результате легкий бензин (до 85 °С), содержащий 80–90 % парафинов, до 5 % бензола и 10 – 20 % нафтенов, имеет достаточно высокие антидетонационные характеристики: ОЧИМ составляют 85–88.
4. Бензины C_7 и выше содержат 40–50 % нафтенов, 0–20 % ароматических и являются исключительно качественным сырьем риформинга.
5. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого – бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.
6. Дизельные фракции содержат мало ароматических углеводородов и преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана, имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания.

Большое значение уделяется в настоящее время катализаторам на цеолитной основе. Они обладают высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью. Кроме того, они позволяют проводить процесс иногда без предварительной очистки сырья от азотсодержащих соединений. Содержание в сырье до 0,2 % азота практически не влияет на их активность. Повышенная активность катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов обуславливается более высокой концентрацией активных кислотных центров (брен-

стедовских) в кристаллической структуре по сравнению с аморфными алюмосиликатными компонентами.

В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют, кроме азотистых оснований, асфальтены и прежде всего содержащиеся в них металлы, такие, как никель и ванадий. Поэтому гидрокрекинг сырья, содержащего значительное количество гетеро- и металлоорганических соединений, вынужденно проводят в две и более ступеней. На первой ступени в основном проходит гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов (а также демеetalлизация). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени облагороженное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностями.

При гидрокрекинге нефтяных остатков исходное сырье целесообразно подвергнуть предварительной демеetalлизации и гидрообессериванию (как в процессе «Хайвал» и др.) на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоемкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностями.

В процессе селективного гидрокрекинга в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул нормальных парафинов. Дегидро-гидрирующие функции в таких катализаторах выполняют те же металлы и соединения, что и в процессах гидроочистки.

10.5.2. Основные параметры процессов гидрокрекинга

Температура. 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 нафтенных и соотношение изопарафинов: *n*-парафинов. Чрезмерное повышение температуры ограничивается термодинамическими факторами (реакций гидрирования полициклической ароматики) и усилением роли реакций газо- и коксообразования.

Теплота гидрокрекинга фракции 350–500 °С
сернистой парафинистой нефти
при разной глубине превращения*

Выход продуктов, % масс. на сырье				Теплота реакции	
газ	бензин	дизельное топливо	остаток >350°С	кДж/кг	ккал/кг
17,1	51,0	25,4	8,3	396,0	94,6
10,0	15,4	66,9	7,9	297,0	71,1
-	4,0	16,0	80,0	45,0	10,7

*Данные Ю.М. Жорова

Тепловой эффект гидрокрекинга определяется соотношением реакций гидрирования и расщепления. Обычно отрицательный тепловой эффект расщепления перекрывается положительным теп-

ловым эффектом гидрирования. Естественно, экзотермический тепловой эффект суммарного процесса тем больше, чем выше глубина гидрокрекинга (табл. 10.17). Поэтому при его аппаратурном оформлении обычно предусматривается возможность отвода избыточного тепла из зоны реакции, чтобы не допустить перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным катализатором последний насыпают несколькими слоями так, чтобы между ними можно было осуществить охлаждение потока (обычно частью холодного ВСГ).

Давление. 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, и достаточной гидрирующей активностью.

На скорость реакций гидрирования существенное влияние оказывает фазовое состояние (Г + Ж+Т) реакционной смеси, которое является функцией от давления, температуры, концентрации водорода, глубины конверсии и фракционного состава исходного сырья. В целом на катализаторах гидрирующего типа с повышением давления возрастают как скорость реакций, так и глубина гидрокрекинга (табл. 10.18). Минимально приемлемое давление тем выше, чем менее активен катализатор и чем тяжелее сырье гидрокрекинга.

Таблица 10.18

Результаты гидрокрекинга технического метилнафталина (н.к. 219 °С) на катализаторе гидрирующего типа (первой ступени гидрокрекинга)*

Температура, °С	Давление, МПа	Выход продуктов гидрокрекинга, выкипающих до 204 °С, % объёмн.
370	10,5	11,0
370	21	20,0
370	42	27,5
370	80,5	41,5
370	168	53,5
400	10,5	23,5
400	21	36,0
400	42	50,5

*Данные Р.З. Магарила

На катализаторах с высокой кислотной и низкой гидрирующей активностями скорость гидрокрекинга сырья зависит от давления более сложно. При невысоких давлениях концентрация водорода на поверхности катализатора мала, и часть кислотных его центров не участвует в ионном цикле в результате дезактивации коксом. С другой стороны, при чрезмерном повышении давления возрастает концентрация водорода не только на металлических (гидрирующих), но и кислотных центрах катализатора вследствие спilloвера водорода, в результате тормозится стадия иницирования карбкатионного цикла через образование oleфинов. Наложение этих

двух факторов может привести к наличию максимума скорости реакций как функции давления. Так, выходы отдельных фракций гидрокрекинга на катализаторе с высокой кислотной активностью белого вазелинового масла, выкипающего при 350 – 485 °С, проходят через максимум при 21 МПа (табл. 10.19).

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.

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

Результаты гидрокрекинга белого вазелинового масла на катализаторе с высокой кислотной активностью

Давление, МПа	Выход, % объемн.				
	C ₃ -C ₄ *	C ₅ - 204 °С	204-274 °С	274 - 343 °С	всего до 343 °С
10,5	4,9	31,0	6,4	4,1	42,1
21	3,4	36,9	7,5	6,5	50,9
42	1,2	15	5,5	10,5	30,5
84	0,6	а	3,5	8,5	20,0
168	0,3	4,3	3,5	2,5	10,3

*В % масс.

мягкого гидрокрекинга она выше и достигает до 1 ч^{-1} . Для повышения конверсии сырья используют рециркуляцию фракций, выкипающих выше целевого продукта.

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

Расход водорода зависит от назначения процесса, используемого сырья, катализатора, режима процесса, глубины гидрокрекинга и других факторов. Чем легче продукты гидрокрекинга и тяжелее гидрокрекируемое сырье, тем больше расход водорода и тем выше должно быть соотношение водород:сырье.

10.5.3. Гидрокрекинг бензиновых фракций

Целевым назначением процесса гидрокрекинга бензиновых фракций является получение изопарафиновых углеводородов C₅ – C₆ – ценного сырья для производства синтетических каучуков. В современной мировой нефтепереработке этот процесс не получил широкого распространения (эксплуатируются всего около 10 установок), тем не менее имеет перспективу промышленного развития в связи с необходимостью перерабатывать низкооктановые рафинаты процессов каталитического риформинга нефтехимического профиля и бензиновых фракций газоконденсатов. Значение этого про-

цесса должно возрасти при принятии ограничений на содержание ароматических углеводородов в автобензинах.

Из многочисленных катализаторов, предложенных для этого процесса, промышленное применение получили цеолитсодержащие биметаллические катализаторы, стойкие к каталитическим ядам.

В процессе гидрокрекинга бензиновых фракций 85 – 180 °С, проводимого при температуре 350 °С, давлении 4 МПа и объемной скорости сырья 0,5–1,5 ч⁻¹ с рециркуляцией остатка, можно получить 31 % изобутана, 16 % изопентанов и 10 % изогексанов при незначительном выходе сухого газа (C₁–C₂).

Для комплексной переработки низкооктановых бензинов разработан (во ВНИИНП) комбинированный процесс изориформинга, представляющий собой комбинацию гидрокрекинга (в начале процесса) и каталитического риформинга продукта гидрокрекинга после отделения изокомпонентов (фракции н.к. –85 °С). Промышленный катализатор для стадии гидрокрекинга ГKB-3М получают введением в суспензию гидроксида алюминия соединений молибдена, затем никеля и цеолита P3ЭУ с содержанием натрия менее 0,1%. Материальный баланс комбинированного процесса изориформинга, проведенного на реконструированной промышленной установке Л-35-11/300, приведен в табл. 10.20.

Таблица 10.20

Материальный баланс процесса изориформинга

Показатель	Стадия	
	гидроочистка и гидрокрекинг	риформинг
Катализатор	ГKB-3М	КР-104
Температура, °С	330-355	480-508
Выход, % масс. :		
топливный газ (фракция C ₁ - C ₂)		4,2
пропан		7,3
изобутан		10,2
н-бутан		5,2
бензин АИ - 93, в т.ч.		72,6
риформат		18,3
изокомпонент (C ₂ - C ₄)		54,3

Недостатком процесса является короткий цикл (3 – 4 мес.) работы секции гидрокрекинга (в то время как межрегенерационный пробег второй ступени составляет около 1 года) и большой выход газа – соотношение изокомпонент:газ примерно равно 1:1.

Другим вариантом комплексной переработки прямогонных бензинов является комбинирование каталитического риформинга с гидроизомеризацией бензола риформата в метилциклопентан. Комбинированный процесс, разработанный в УНИ*, получил название РИГИЗ. Сущность процесса заключается в избирательной гидроизомеризации наиболее малоценного компонента – бензола, содержащегося в риформате, в пятичленные нафтены при сохранении высокого октанового числа риформата. Ниже приведены данные по октановым числам смешения (ОЧС) некоторых ароматических и нафтеновых углеводородов.

<i>Углеводороды</i>	<i>ОЧС</i>
<i>Бензол</i>	<i>99</i>
<i>Толуол</i>	<i>124</i>
<i>1,3–Диметилбензол</i>	<i>146</i>
<i>Изопропилбензол</i>	<i>132</i>
<i>Метилциклопентан</i>	<i>107</i>
<i>Циклогексан</i>	<i>110</i>
<i>Метилциклогексан</i>	<i>104</i>
<i>Этилциклопентан</i>	<i>75</i>

Как видно из таблицы, бензол, являющийся наиболее токсичным компонентом, обладает значительно меньшим ОЧС, чем толуол и ксилолы. Кроме того, ОЧС у метилциклопентана и циклогексана даже выше, чем у бензола. Отсюда следует, что превращение бензола в нафтены должно привести если не к возрастанию, то, по крайней мере, к сохранению ОЧС продукта РИГИЗ. Осуществление этого процесса позволяет уменьшить потребное количество дорогого и дефицитного изокомпонента (например, алкилата), добавляемого в высокоароматизированные риформаты с получением неэтилированного высокооктанового автобензина АИ – 93.

Процесс РИГИЗ включает две стадии: первая – жесткий ароматизирующий риформинг, в результате которого получается продукт с содержанием аренов 60 – 70 %; вторая заключается в гидроизо-

*Д-ром техн. наук, профессором М.А.Танатаровым.

меризации головной фракции (н.к. – 85 °С или н.к. – 105 °С) риформата, в которой преобладает бензол.

Гидроизомеризацию головной бензолсодержащей фракции риформата проводят на алюмоплатиновом фторированном (бифункциональном) катализаторе ИП-62 при температуре 400 °С под давлением 3 МПа, объемной скорости сырья 1 – 1,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ 800–1000 нм³/м³. В результате получают продукт РИ-ГИЗа следующего качества (при гидроизомеризации фр. н.к. – 105°С риформата):

<i>Показатель</i>	<i>Риформат</i>	<i>Продукт РИГИЗ</i>
<i>ОЧИМ</i>	<i>94</i>	<i>93,5</i>
<i>ОЧИМ</i>	<i>85,4</i>	<i>84,1</i>
<i>Содержание аренов, %</i>		
<i>бензола</i>	<i>6</i>	<i>0,95</i>
<i>толуола</i>	<i>20,7</i>	<i>17,8</i>
<i>ксилола</i>	<i>19,8</i>	<i>19,05</i>
<i>за ксилолов</i>	<i>17,0</i>	<i>17,1</i>
<i>выход, % масс. на сырье</i>	<i>78,6</i>	<i>78,6</i>

10.5.4. Процессы селективного гидрокрекинга

Предназначены для улучшения эксплуатационных, прежде всего низкотемпературных свойств моторных топлив и масел. Снижение температуры их застывания достигается селективным расщеплением нормальных парафинов, содержащихся в перерабатываемом сырье.

Селективность каталитического действия в процессах селективного гидрокрекинга (СГК) достигается применением специальных катализаторов на основе модифицированных высококремнеземных цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым свойством. Катализаторы СГК имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5 – 0,55 нм, доступными для проникновения и реагирования там только молекулам парафинов нормального строения. Для гидрирования образующихся продуктов крекинга в цеолит вводят обычные гидрирующие компоненты (металлы VIII и VI групп).

Селективный гидрокрекинг, называемый и как гидродепарафинизация, проводят на почти аналогичных по аппаратному оформлению и технологическим режимам процессам гидроочистки установках.

**Характеристики процесса гидродепарафинизации различных фракций
на катализаторе СГК-1**

Показатель	Легкий газойль каталитического крекинга		Легкий газойль каталитического крекинга		Прямогонная фракция дизельного топлива	
	сырье	продукт	сырье	продукт	сырье	продукт
Температура процесса, °С	-	315	-	320	-	320
Пределы выкипания, °С	166-282	165-284	160-323	160-314	195-359	166-348
Содержание <i>n</i> -алканов, %	21	0	8,1	1,1	1,7	3
Выход, % масс.						
газ	-	1,2	-	4,2	-	9,4
целевая фракция	-	74,2	-	86,5	-	83,8
Температура, °С						
начала кристаллизации	-36	-60	-3	-60	-	-
застывания	-	-	-	-	-12	-50

В табл. 10.21 приведены результаты гидродепарафинизации на катализаторе СГК-1 керосиновых и дизельных фракций. Видно, что катализатор характеризуется высокой селективностью и активностью в расщеплении *n*-алканов.

Во ВНИИ НП разработан также бифункциональный катализатор БФК, обеспечивающий одновременную гидроочистку и гидродепарафинизацию парафинистых и сернистых топливных дистиллятов и получение в одну стадию реактивных и дизельных топлив с требуемыми температурами застывания и серы. В процессе одновременной гидродепарафинизации и гидроочистки дизельных фракций западно-сибирских нефтей на катализаторе БФК можно получать арктические, или зимние, сорта дизельного топлива с выходом 74 – 85 %.

Гидродепарафинизацию используют и для производства низкозастывающих масел из масляных фракций и их рафинатов. Процесс проводят при температуре 300 – 430 °С, давлении 2 – 10 МПа, объемной скорости сырья 0,5 – 2 ч⁻¹. Выход масел составляет 80–87 %. По качеству гидродепарафинизат близок к маслам, получаемым низкотемпературной депарафинизацией растворителями. Температура застывания масел может быть понижена с +6 °С до – (40–50) °С.

Во ВНИИ Нефтехиме разработан эффективный комбинированный процесс каталитического риформинга и селективного гидрокре-

кинга, плучивший название селектоформинг. Процесс заключается в гидродепарафинизации риформата или его рафината на катализаторе селективного гидрокрекинга при следующих условиях: температура около 360 °С, давление 3 МПа, объемная скорость 1,0 ч⁻¹ и кратность циркуляции ВСГ 1000 м³/м³. В результате селективного гидрокрекинга *n*-алканов C₇–C₉, октановое число бензина возрастает на 10–15 пунктов.

10.5.5. Гидродеароматизация керосиновых фракций

Гидродеароматизация – каталитический процесс обратного действия по отношению к каталитическому риформингу, предназначен для получения из керосиновых фракций (преимущественно прямогонных) высококачественных реактивных топлив с ограниченным содержанием ароматических углеводородов (например, менее 10 % у Т-6). Содержание последних в прямогонных керосиновых фракциях в зависимости от происхождения нефти составляет 14 – 35 %, а в легком газойле каталитического крекинга – достигает до 70 %. Гидродеароматизация сырья достигается каталитическим гидрированием ароматических углеводородов в соответствующие нафтены. При этом у реактивных топлив улучшаются такие показатели, как высота некоптящего пламени, люминометрическое число, склонность к нагарообразованию и др.

Для реакций гидрирования термодинамически более благоприятны повышенные давления и низкие температуры. Большинство промышленных процессов гидродеароматизации реактивных топлив осуществляют в сравнительно мягких условиях: при температуре 200–350 °С и давлении 5–10 МПа. В зависимости от содержания гетеропримесей в сырье и стойкости катализатора к ядам процессы проводят в одну или две ступени. В двухступенчатых установках на первой ступени осуществляют глубокий гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений сырья на типичных катализаторах гидроочистки, а на второй ступени – гидрирование аренов на активных гидрирующих катализаторах, например, на платиноцеолитсодержащем катализаторе. Последний позволяет перерабатывать без предварительной гидроочистки сырье с содержанием серы <0,2 % и азота <0,001 %. Технологическое оформление одноступенчатого варианта близко к типовым процессам гидроочистки реактивных топлив (типа

Таблица 10.22

Показатели отечественных процессов гидродеароматизации реактивных топлив

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс	
	сырье	продукт	сырье	продукт	сырье	продукт*
Характеристика сырья и продуктов						
Плотность, кг/м ³	784	784	818	ОБ815	855,4	840,7
Пределы выкипания, °С						
н.к.	135	139	161	165	187	195
к.к.	228	224	273	271	313	309
Содержание, %						
ароматических углеводородов	22,5	14,0	16,0	6,7	20,5	9,0
серы	0,07	0,001	0,045	0,001	0,09	0,001
Высота некоптящего пламени, мм	24	29	22	27	29	25
Показатели процесса						
Общее давление, МПа	4,0		4,0		5,0/5,0	
Температура, °С						
в начале цикла	280		280		260/300	
в конце цикла	340				300/360	
Кратность циркуляции, м ³ /м ³	500-800		750-800		500/1000	
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	4		2-3		2-3	
Материальный баланс						
Поступило, %:						
сырья	100,0		100,0		100,0	
водорода	0,55		0,60		0,95	
Итого:	100,55		100,60		100,95	
Получено, %:						
стабильного топлива	95,00		94,00		93,20	
бензина	3,05		4,35		4,20	
углеводородного газа	1,20		1,15		1,49	
сероводорода	0,30		0,10		0,06	
Итого:	100,55		100,60		100,95	

* В числителе даны показатели I ступени, в знаменателе – II ступени.

Л-24-9РТ и секций ГО РТ комбинированных установок ЛК -бу). В двух-ступенчатом процессе предусмотрена стадия предварительной гидроочистки с промежуточной очисткой ВСГ от сероводорода и аммиака.

В табл. 10.22 приведены основные показатели отечественных процессов гидродеароматизации реактивных топлив.

10.5.6. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля

В связи с устойчивой тенденцией опережающего роста потребности в дизельном топливе по сравнению с автобензином за рубежом с 1980 г. была начата промышленная реализация установок легкого гидрокрекинга (ЛГК) вакуумных дистиллятов, позволяющих получать одновременно с малосернистым сырьем для каталитического крекинга значительные количества дизельного топлива. Внедрение процессов ЛГК вначале осуществлялось реконструкцией эксплуатируемых ранее установок гидрообессеривания сырья каталитического крекинга, затем строительством специально запроектированных новых установок.

Отечественная технология процесса ЛГК была разработана во ВНИИ НП еще в начале 70-х гг., однако до сих пор не получила промышленного внедрения.

Преимущества процесса ЛГК по сравнению с вариантом гидрообессеривания:

– высокая технологическая гибкость, позволяющая в зависимости от конъюнктуры спроса на моторные топлива легко изменять (регулировать) соотношение дизтопливо:бензин, эксплуатируя установку ЛГК либо в режиме максимального превращения в дизельное топливо, либо в режиме глубокого обессеривания с целью получения максимального количества сырья каталитического крекинга;

– за счет получения дизельного топлива при ЛГК соответственно разгружается мощность установки каталитического крекинга, что позволяет вовлечь в переработку другие источники сырья.

Отечественный одностадийный процесс ЛГК вакуумного газойля 350–500 °С проводят на катализаторе АНМЦ при давлении 8 МПа, температуре 420–450 °С, объемной скорости сырья 1,0–1,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ около 1200 м³/м³.

При переработке сырья с повышенным содержанием металлов процесс ЛГК проводят в одну или две ступени в многослойном реак-

торе с использованием трех типов катализаторов: широкопористого для гидродеметаллизации (Т-13), с высокой гидрообессеривающей активностью (ГО-116) и цеолитсодержащего для гидрокрекинга (ГК-35). В процессе ЛГК вакуумного газойля можно получить до 60 % летнего дизельного топлива с содержанием серы 0,1 % и температурой застывания – 15 °С (табл. 10.23).

Недостатком одностадийного процесса ЛГК является короткий цикл работы (3 – 4 мес.). Разработанный во ВНИИ НП следующий вариант процесса – двухступенчатый ЛГК с межрегенерационным циклом 11 мес. – рекомендован для комбинирования с установкой каталитического крекинга типа Г-43-107у.

10.5.7. Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при 15 МПа

Гидрокрекинг является эффективным и исключительно гибким каталитическим процессом, позволяющим комплексно решить проблему глубокой переработки вакуумных дистиллятов (ГКВД) с получением широкого ассортимента моторных топлив в соответствии с современными требованиями и потребностями в тех или иных топливах.

За рубежом (особенно на НПЗ США, Западной Европы и Японии) получили широкое развитие процессы ГКВД при давлении 15–17 МПа, направленные на получение бензина (разработанные следующими четырьмя фирмами: «ЮОП», ФИН, «Шелл» и «Юнион Ойл»). Оценка экономической эффективности процесса ГКВД в нашей стране свидетельствует о целесообразности реализации этого процесса с получением преимущественно дизельных топлив при давлении 10 – 12 МПа и реактивных топлив при давлении 15 МПа. Технология двух отечественных модификаций: одно- и двухступенчатых процессов ГКВД (соответственно процессы 68-2к и 68-3к) разработана во ВНИИ НП. Одноступенчатый процесс ГКВД реализован на нескольких НПЗ России применительно к переработке вакуумных газойлей 350 – 500 °С с содержанием металлов не более 2 млн⁻¹.

Одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумных дистиллятов проводится в многослойном (до пяти слоев) реакторе с несколькими типами катализаторов. Для того, чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25 °С, между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ (квенчинг) и установ-

Таблица 10.23

Показатели процессов легкого гидрокрекинга

Показатель	ВНИИ НП		UOP
	одностадийный	двухстадийный	
Давление, МПа	5	5	До 7
Температура, °С			
I стадия	420-450	350-380	441-468
II стадия	-	380-420	-
Поступило, %:			
сырье	100	100	-
водород	0,9	1,1	-
Всего	100,9	101,1	-
Получено, %:			
сероводород + аммиак	1,6	1,6	-
углеводородные газы	2,5	2,4	-
бензин	1,8	1,5	2
летнее дизельное топливо	34,2	43,4	24,7*
сырье для каталитического крекинга	59,8	51,2	69,2
Потери	1,0	1,0	-
Всего	100,9	101,1	-

*Фракция 166-343 °С.

лены контактно-распределительные устройства, обеспечивающие тепло- и массообмен между газом и реагирующим потоком и равномерное распределение газожидкостного потока над слоем катализатора. Верхняя часть реактора оборудована гасителями кинетической энергии потока, сетчатыми коробками и фильтрами для улавливания продуктов коррозии.

На рис. 10.16 приведена принципиальная технологическая схема одной из двух параллельно работающих секций установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного дистиллята 68-2к (производительностью 1 млн т/год по дизельному варианту или 0,63 млн т/год при получении реактивного топлива).

Сырье (350 – 500 °С) и рециркулируемый гидрокрекинг-остаток смешиваются с ВСГ, нагреваются сначала в теплообменниках, затем в печи П-1 до температуры реакции и поступают в ре-

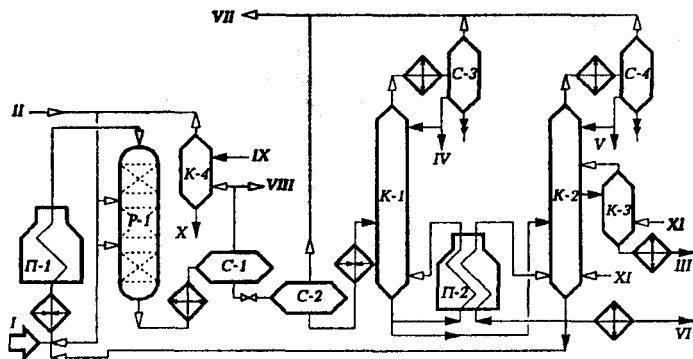


Рис. 10.16. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля; I – сырье; II – ВСГ; III – дизельное топливо; IV – легкий бензин; V – тяжелый бензин; VI – тяжелый газойль; VII – углеводородные газы на ГФУ; VIII – газы отдува; IX – регенерированный раствор МЭА; X – раствор МЭА на регенерацию; XI – водяной пар

акторы P-1 (P-2 и т.д.). Реакционная смесь охлаждается в сырьевых теплообменниках, далее в воздушных холодильниках и с температурой 45 – 55 °С поступает в сепаратор высокого давления C-1, где происходит разделение на ВСГ и нестабильный гидрогенизат. ВСГ после очистки от H_2S в абсорбере K-4 компрессором направляется на циркуляцию. Нестабильный гидрогенизат через редукционный клапан поступает в сепаратор низкого давления C-2, где выделяется часть углеводородных газов, а жидкий поток подается через теплообменники в стабилизационную колонну K-1 для отгонки углеводородных газов и легкого бензина. Стабильный гидрогенизат далее разделяется в атмосферной колонне K-2 на тяжелый бензин, дизельное топливо (через отпарную колонну K-3) и фракцию >360 °С, часть которой может служить как рециркулят, а балансовое количество – как сырье для пиролиза, основа смазочных масел и т.д.

В табл. 10.24 представлен материальный баланс одно- и двухступенчатого ГКВД с рециркуляцией гидрокрекинг-остатка (режим процесса: давление 15 МПа, температура 405–410°С, объемная скорость сырья 0,7 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ 1500 м³/м³).

Сравнительные показатели по выходу продуктов на отечественных и зарубежных установках ГКВД приведены в табл. 10.25.

Характеристики процессов получения средних дистиллятов при одно- и двухступенчатом вариантах процесса ГКВД

Показатель	Вид топлива	
	дизельное	реактивное
Сырье :		
плотность, г/см ³	0,905/0,909*	0,894/0,909*
н.к. - к.к.	282-494/350-500	250-463/350-550
Содержание		
сера, % масс.	2,75/2,55*	1,8/2,55*
азот, ppm	940/695*	1000/695
Выход, % на сырье		
H ₂ S	3,03/2,20	2,03/2,20
C ₁ + C ₂	0,40/0,58	1,47/0,60
C ₃ +C ₄	0,79/3,40	4,10/3,77
легкий бензин	1,28/7,48	9,10/14,09
тяжелый бензин	8,53**/12,44	13,50/16,92
реактивное топливо	-	73,33/60,52
дизельное топливо	88,03/75,36	-
Итого:	102,06/101,46	103,53/103,10
Расход водорода, м ³ /т	231/282	277/347
Реактивное топливо:		
плотность, г/см ³	-	0,788/0,795
температура застывания, °С	-	-55/ -60
высота некоптящего пламени, мм	-	27/25
Дизельное топливо:		
плотность, г/см ³	0,842/0,820	-
цетановое число	54/58	-
температура застывания, °С	-18/ -30	-
содержание серы, ppm	100/10	-

*Данные для газойля с температурой выкипания 10%-403 °С

**Широкая бензиновая фракция.

Недостатками процессов гидрокрекинга являются их большая металлоемкость, большие капитальные и эксплуатационные затраты, высокая стоимость водородной установки и самого водорода.

Показатели процессов гидрокрекинга вакуумного газойля на отечественных и зарубежных установках

Показатель	Юнибон (UOP)	68-2К (ВНИИ НП, ВНИПИ нефть)	Юникрекинг (Union Oil)	68-3К (ВНИИ НП, ВНИПИ нефть)
Число стадий	1	1	2	2
Давление, МПа	17	15	17	15
Температура, °С	410-440	400-440	360-420	360-420
Выход, %				
реактивного топлива				
типа 1 (165-270 °С)	57,9-61,9	62,0	63,7	68,0
типа 2 (135-270 °С)	72,8-72,9	-	-	70,0
дизельного топлива (ДЗ)	72,9-73,1	71,0	-	72,2

10.5.8. Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья

В последние годы все большее применение находят процессы гидрокрекинга высоковязких масляных дистиллятов и деасфальтизаторов с целью получения высокоиндексных базовых масел. Глубокое гидрирование масляного сырья позволяет повысить индекс вязкости от 50 – 75 до 95–130 пунктов, снизить содержание серы с $\approx 2,0$ до 0,1 % и ниже, почти на порядок уменьшить коксуемость и снизить температуру застывания. Подбирая технологический режим и катализатор гидрокрекинга, можно получать масла с высоким индексом вязкости практически из любых нефтей.

Масла гидрокрекинга представляют собой высококачественную основу товарных многофункциональных (всесезонных) моторных масел, а также ряда энергетических (например, турбинных) и промышленных (как трансмиссионных) масел. В маслах гидрокрекинга нет естественных ингибиторов окисления, поскольку в жестких условиях процесса они подвергаются химическим превращениям. Поэтому в масла гидрокрекинга вводят антиокислительные присадки. Выход и качество масел зависят от условий гидрокрекинга, типа катализатора и природы сырья. Выход гидрокрекированного масла обычно не превышает 70 % масс., а масла с индексом вязкости выше 110 составляет 40 – 60 % масс.

Для увеличения выхода целевых продуктов гидрокрекинг часто осуществляют в 2 стадии. На первой стадии (при температуре 420 – 440 °С и давлении 20 – 25 МПа) на АНМ катализаторе проводят гидрообессеривание и гидрирование полициклических соединений. Во второй стадии (при температуре 320–350 °С и давлении 7–10 МПа) на бифункциональных катализаторах осуществляют гидроизомеризацию *n*-алканов. Так как изопарафины застывают при значительно более низкой температуре, чем парафины нормального строения, гидроизомеризация понижает температуру застывания масляных фракций и исключает операцию депарафинизации растворителями.

10.5.9. Гидрокрекинг остаточного сырья

Тяжелая высокомолекулярная часть нефти, составляющая 25 – 30 % нефтяного остатка, является основным резервом для эффективного решения проблемы углубления ее переработки. До настоящего времени значительная доля нефтяных остатков (гудронов, асфальтов) использовалась часто без гидрооблагораживания в качестве котельных топлив, сжигаемых в топках тепловых электростанций, котельных и бойлерных установках.

Все возрастающие требования к защите окружающей среды от загрязнений при сжигании сернистых котельных топлив явились веской причиной развертывания широких научно-исследовательских работ по разработке процессов получения малосернистых котельных топлив. В 60-е гг. появились процессы по получению котельных топлив с пониженным содержанием серы путем гидрообессеривания вакуумных дистиллятов и последующим смешением их с гудроном.

В последующем, когда нормы на содержание серы ужесточились, такая технология уже не могла обеспечить получение котельных топлив с содержанием серы менее 1 %. Появилась необходимость в глубоком облагораживании непосредственно тяжелых нефтяных остатков.

Как было отмечено ранее (§ 10.4.6), при разработке гидрокаталитических процессов облагораживания и последующей глубокой переработке нефтяных остатков возникли исключительные трудности, связанные с проблемой необратимого отравления катализато-

ров процессов металлами, содержащимися в сырье. Появилось множество вариантов технологии промышленных процессов гидрооблагораживания нефтяных остатков в зависимости от содержания в них металлов, прежде всего ванадия и никеля: одно- и многоступенчатые в реакторах со стационарным или движущимся слоем катализатора, с предварительной деметаллизацией различными способами или без специальной подготовки. Наиболее перспективными для промышленной реализации считались процессы гидрообессеривания и гидрокрекинга остаточного сырья с псевдоожиженным слоем катализатора. Тем не менее в нефтепереработке ряда стран внедрение получили преимущественно процессы гидрообессеривания и гидрокрекинга со стационарным слоем катализатора как сравнительно простые в аппаратном оформлении, технологически гибкие и менее капиталоемкие.

Надо отметить, что последующая глубокая переработка гидрооблагороженных нефтяных остатков не является уже серьезной технологической проблемой. Так, когда они не используются как малосернистое котельное топливо, их можно перерабатывать или гидрокрекингом, или на установках каталитического крекинга. Причем гидрокрекинг может быть комбинирован с процессами деметаллизации и гидрообессеривания или совмещен с ними путем дооборудования дополнительным хвостовым реактором гидрокрекинга, например, процессом «Хайвал» (см. рис. 10.15). Принципиальная схема привязки дополнительного реактора гидрокрекинга к реакторному блоку процесса «Хайвал» приведена на рис. 10.17.

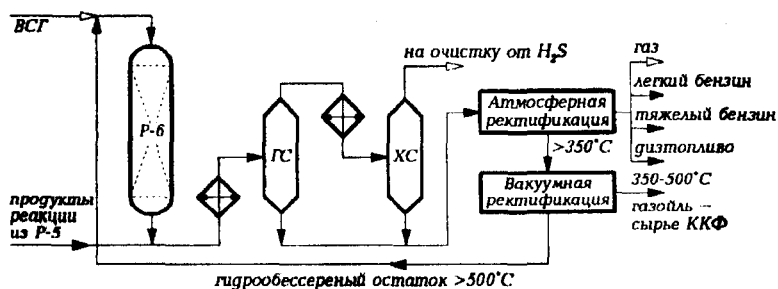


Рис. 10.17. Схема привязки реактора гидрокрекинга Р-6 к процессу «Хайвал»

10.5.10. Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков (гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг, донорно-сольвентный крекинг)

Как основное достоинство термических процессов переработки ТНО следует отметить меньшие, по сравнению с каталитическими процессами, капитальные вложения и эксплуатационные затраты. Главный недостаток, существенно ограничивающий масштабы их использования в нефтепереработке, – ограниченная глубина превращения ТНО и низкие качества дистиллятных продуктов. Значительно более высокие выходы и качество дистиллятных продуктов и газов характерны для процессов каталитического крекинга. Однако для них присущи значительные как капитальные, так и эксплуатационные затраты, связанные с большим расходом катализаторов. Кроме того, процессы каталитического крекинга приспособлены к переработке лишь сравнительно благоприятного сырья – газойлей и остатков с содержанием тяжелых металлов до 30 мг/кг и коксуюмостью ниже 10 % масс. В отношении глубины переработки ТНО и качества получающихся продуктов более универсальны гидрогенизационные процессы, особенно гидрокрекинг. Но гидрокрекинг требует проведения процесса при чрезмерно высоких давлениях и повышенных температурах и, следовательно, наибольших капитальных и эксплуатационных затратах. Поэтому в последние годы наблюдается тенденция к разработке процессов промежуточного типа между термическим крекингом и каталитическим гидрокрекингом, так называемых гидротермических процессов. Они проводятся в среде водорода, но без применения катализаторов гидрокрекинга. Очевидно, что гидротермические процессы будут несколько ограничены глубиной гидропереработки, но лишены ограничений в отношении содержания металлов в ТНО. Для них характерны средние между термическим крекингом и гидрокрекингом показатели качества продуктов и капитальных и эксплуатационных затрат. Аналоги современных гидротермических процессов использовались еще перед второй мировой войной для ожижения углей, при этом содержащиеся в них металлы частично выполняли роль катализаторов гидрокрекинга. К гидротермическим процессам можно отнести гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг и донорно-сольвентный крекинг.

Гидровисбрекинг имеет сходство как с висбрекингом, так и с каталитическим гидрокрекингом, о чем свидетельствует название процесса. Процесс осуществляется без катализатора с рециркуляцией водорода при примерно тех же температурах и времени контакта, что и гидрокрекинг. Процесс проводится без значительного коксообразования только при высоком давлении, поскольку при этом увеличивается растворимость водорода в нефтяных остатках и скорость реакций гидровисбрекинга. Так, процесс гидровисбрекинга фирмы «Лурги» осуществляется при температуре 380 – 420 °С и давлении 12 – 15 МПа. Степень превращения гудрона составляет 60–66 % масс. Процесс испытан в масштабе пилотной установки. Данных по их материальному балансу и качеству продуктов не сообщается.

В настоящее время в БашНИИ НП разработан отечественный вариант гидровисбрекинга. В результате проведенных на пилотной установке исследований на гудроне западно-сибирской нефти установлено, что процесс целесообразно проводить при следующих оптимальных значениях технологических параметров: температура – 500 °С, давление – 5 МПа, кратность циркуляции водорода – 750 нм³/нм³ сырья и объемная скорость сырья – 0,3 ч⁻¹. Получен следующий материальный баланс процесса, % масс.: газ – 11,0; бензин – 6,3; легкий газойль (160 – 340 °С) – 25,2 и остаток > 340 °С – 53,5. Потребление водорода составляет около 1 % масс. Остаток гидровисбрекинга (> 340 °С) содержит 1,2 % масс. серы (в исходном гудроне 2,3 % масс.) и может использоваться как котельное топливо М100(ВУ_{80°С}=16).

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

Дина-крекинг позволяет перерабатывать разнообразное остаточное сырье с высокой коксуемостью и большим содержанием металлов, азота и серы. Процесс проводится в трехсекционном реакторе с псевдооживленным слоем и внутренней рециркуляцией инертного микросферического адсорбента. В верхней секции реактора при температуре примерно 540 °С и давлении около 2,8 МПа осуществляется собственно гидропиролиз тяжелого сырья. Носитель с осажденным коксом через зону отпаривания поступает в нижнюю секцию реактора, где проводится газификация кокса парокислородной смесью при температуре около 1000°С с образованием водородсо-

держашего газа (смесь СО и Н₂). Последний через отпарную секцию поступает в верхний слой теплоносителя, обеспечивая необходимую для протекания реакций гидропиролиза (гидрокрекинга) концентрацию водорода. Таким образом, в данном процессе гидротермолиз сырья осуществляется без подачи водорода извне. Регенерированный теплоноситель-адсорбент далее пневмотранспортом подается в верхнюю секцию реактора.

Процесс дина-крекинга характеризуется высоким выходом газов с малым содержанием олефинов и бензина, заметным гидрообессериванием дистиллятов и гидрированием диенов. Примерный материальный баланс процесса при переработке гудрона калифорнийской нефти по варианту с рециркуляцией средних дистиллятов (в % масс.) следующий: топливный газ – 32,5, нефтя (С₅–204 °С) – 43,3; средние дистилляты (204 – 371 °С) – 4,4, тяжелые дистилляты (> 371 °С) – 24,3. Действует демонстрационная установка мощностью около 250 тыс. т/год. Предполагается строительство промышленной установки мощностью около 2,6 млн т/год.

Донорно-сольвентные процессы основаны на использовании технологии, применявшейся ранее для ожижения углей, а в 50-х гг. – в процессе «Варга» (ВНР). Это – гидрокрекинг средних дистиллятов в присутствии донора водорода и катализатора одноразового пользования. В настоящее время различными фирмами США и Канады разработано несколько вариантов донорно-сольвентных процессов под разными названиями: донорно-сольвентный висбрекинг («Лурги»), донорной переработки битуминозных углей («Галф Канада»), донорно-сольвентный крекинг («Петро-Канада»), донорный висбрекинг («Экссон») и др. В этих процессах ТНО смешивается с растворителем (сольвентом) – донором водорода, в качестве которого чаще используют фракции нафтеновых углеводородов, реже – чистые нафтены (например, тетралин), которые обладают способностью легко подвергаться каталитическому гидрированию. Таким образом, смешиваемый компонент выполняет одновременно две функции: хорошего растворителя тяжелых нефтяных остатков и донора водорода.

В донорно-сольвентном процессе фирмы «Галф Канада» гудрон (> 500 °С) тяжелой или битуминозной нефти смешивается с донором водорода при давлении 3,5 – 5,6 МПа и подается в трубчатую печь, где нагревается до температуры 410 – 460 °С, и далее – в выносной реактор (кокинг-камера), где выдерживается в течение определенного времени. Продукты донорно-сольвентного крекинга затем под-

вергаются фракционированию в сепараторе и атмосферной колонне на газ, нефту и средние дистилляты. Последние после гидрирования в специальном блоке по обычной технологии в присутствии стандартных катализаторов поступают на рециркуляцию в качестве донора водорода. Остаток атмосферной колонны направляется на вакуумную перегонку с получением вакуумного газойля и остатка. На пилотной установке донорно-сольвентного крекинга гудрона получен следующий выход продуктов, % масс.: газ – 5,2; нефта – 23,7; атмосферный газойль – 7,7; вакуумный газойль – 30; вакуумный остаток – 33,1.

Вопросы

1. Каковы назначение, значение и классификация гидрокаталитических процессов?
2. Какова доля гидрокаталитических процессов на НПЗ развитых капиталистических стран и России?
3. Каковы назначение и значение процессов каталитического риформинга?
4. Укажите примерный химический состав бензиновых фракций большинства нефтей.
5. Укажите целевые и побочные реакции риформинга бензинов и объясните влияние давления и температуры на их равновесие.
6. Объясните, почему промышленные процессы риформинга со стационарным катализатором проводят при повышенных давлениях, а процессы с непрерывной регенерацией, наоборот, при пониженных давлениях?
7. Какова роль водорода в процессах каталитического риформинга (КР)?
8. Объясните химизм реакций КР с позиции бифункционального катализа.
9. Каков состав катализаторов риформинга? Перечислите этапы совершенствования промышленных катализаторов КР.
10. Обоснуйте преимущества полиметаллических катализаторов риформинга.
11. С какой целью производится хлорирование катализатора КР?
12. Почему сырье КР подвергают глубокой гидроочистке и осушке?

13. Объясните влияние фракционного и химического состава бензина на процесс КР.
14. Объясните влияние технологических параметров на показатели КР.
15. Почему КР проводят в последовательных реакторах?
16. Каково оптимальное распределение объема катализатора по реакторам КР?
17. Какие реакции протекают преимущественно в первом, втором и третьем реакторах?
18. Каково распределение градиента температуры по реакторам?
19. Для какого из двух видов сырья (с высоким содержанием нафтенов или парафинов) более целесообразно увеличить число реакторов КР?
20. Катализатор какого реактора более интенсивно закоксовывается?
21. Как изменяется материальный баланс КР при увеличении требуемого октанового числа риформата?
22. Дайте краткие исторические сведения об эволюции промышленных процессов КР и характеристику отечественным установкам риформинга.
23. Приведите принципиальные технологические схемы установок:
 - а) со стационарным слоем катализатора;
 - б) с непрерывной регенерацией катализатора.
24. Каковы целевое назначение и значение процессов каталитической изомеризации нормальных пентанов и гексанов?
25. Объясните механизм каталитической изомеризации алканов. Приведите требования к катализаторам изомеризации и их состав.
26. Объясните влияние технологических параметров на глубину изомеризации алканов.
27. Приведите принципиальную технологическую схему, технологический режим и материальный баланс установки каталитической изомеризации пентанов и гексанов.
28. Дайте краткие сведения об истории развития гидрогенизационных процессов.
29. Каково целевое назначение и значение гидрогенизационных процессов нефтепереработки?
30. Напишите основные химические реакции гидрогенолиза серо-, азот- и кислородсодержащих гетероорганических соединений нефти-

ного сырья и проанализируйте влияние температуры и давления на их равновесие.

31. Какова реакционная способность относительно гидрогенолиза гетероорганических соединений?

32. Каковы требования к катализаторам гидрогенизационных процессов и механизм их би- и полифункционального действия?

33. Дайте характеристику отечественным катализаторам гидроочистки и гидрообессеривания и укажите их компонентный состав.

34. Каково распределение гетеропримесей в нефтяных фракциях?

35. Объясните влияние технологических параметров на глубину примесей гидрообессеривания сырья.

36. Каковы разновидности промышленных процессов гидрооблагораживания по способу: а) подачи ВСГ; б) сепарации ВСГ, их достоинства и недостатки?

37. Перечислите способы регенерации насыщенных растворов моноэтаноламина.

38. Укажите типы промышленных отечественных установок гидрооблагораживания нефтяного сырья и примерные их режимные параметры,

39. Приведите принципиальную технологическую схему установок гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000, ее режимные параметры и материальный баланс.

40. Приведите режимные параметры и материальный баланс установок гидрообессеривания вакуумного газойля и масляных фракций.

41. Приведите классификацию нефтяных остатков по содержанию металлов и коксуемости.

42. Укажите технологические методы «непрямого» гидрообессеривания нефтяных остатков.

43. Перечислите разновидности промышленных процессов гидрообессеривания нефтяных остатков.

44. Приведите принципиальную технологическую схему установки гидрообессеривания нефтяных остатков «Хайвал».

45. Каковы целевое назначение и значение процессов гидрокрекинга нефтяного сырья и их разновидности?

46. Укажите особенности химизма и механизма реакций гидрокрекинга.

47. Каковы требования к катализаторам гидрокрекинга и их компонентному составу?

48. Объясните влияние технологических параметров на процессы гидрокрекинга.

49. Дайте краткую характеристику процессам гидрокрекинга бензинов и их разновидностям (изориформинг, ригиз).

50. Каковы целевое назначение, значение и разновидности процессов селективного гидрокрекинга?

51. Какой компонент катализатора обеспечивает селективность гидрокрекинга?

52. Дайте краткую характеристику технологии процессов гидродепарафинизации и селектоформинга.

53. Укажите целевое назначение, разновидности, термодинамические и технологические основы процессов гидродеароматизации реактивных топлив.

54. Каковы целевое назначение, достоинства, разновидности и режимные параметры процесса легкого гидрокрекинга вакуумного газойля?

55. Укажите целевое назначение, разновидности, режимные параметры процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

56. Приведите принципиальную технологическую схему установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля, материальный баланс и качество ее продуктов.

57. Каковы назначение, достоинства и особенности качества масел процесса гидрокрекинга масляного сырья?

58. Какие технологические трудности тормозят широкое распространение процессов гидрокрекинга остаточного сырья?

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

11.1. Краткая характеристика и классификация НПЗ

НПЗ представляет собой совокупность основных нефтетехнологических процессов (установок, цехов, блоков), а также вспомогательных и обслуживающих служб, обеспечивающих нормальное функционирование промышленного предприятия (товарно-сырьевые, ремонтно-механические цеха, цеха КИП и А, паро-, водо- и электроснабжения, цеховые и заводские лаборатории, транспортные, пожаро- и газоспасательные подразделения, медпункты, столовые, диспетчерская, дирекция, отделы кадров, финансов, снабжения, бухгалтерия и т.д.). Целевое назначение НПЗ – производство в требуемых объеме и ассортименте высококачественных нефтепродуктов и сырья для нефтехимии (в последние годы – и товаров народного потребления).

Современные нефтеперерабатывающие предприятия характеризуются большой мощностью как НПЗ (исчисляемой миллионами тонн в год), так и составляющих их технологических процессов. В этой связи на НПЗ исключительно высоки требования к уровню автоматизации технологических процессов, надежности и безопасности оборудования и технологии, квалификации обслуживающего персонала.

Мощность НПЗ зависит от многих факторов, прежде всего от потребности в тех или иных нефтепродуктах экономического района их потребления, наличия ресурсов сырья и энергии, дальности транспортных перевозок и близости соседних аналогичных предприятий.

Общеизвестно, что крупные предприятия экономически более эффективны, чем мелкие. На крупных НПЗ создаются благоприятные предпосылки для сооружения мощных высокоавтоматизированных технологических установок и комбинированных производств на базе крупнотоннажных аппаратов и оборудования для более эффективного использования сырьевых, водных и земельных ресурсов и значительного снижения удельных капитальных и эксплуатационных расходов. Однако при чрезмерной концентрации нефтеперерабатывающих (и нефтехимических) предприятий пропорционально росту мощности возрастает радиус перевозок, удлиняется продолжительность строительства и, что особенно недопустимо, ухудшается экологическая ситуация внутри и вокруг НПЗ.

Отличительной особенностью НПЗ является получение разнообразной продукции из одного исходного нефтяного сырья. Ассортимент нефтепродуктов НПЗ исчисляется обычно около или более сотнями наименований. Характерно, что в большинстве технологических процессов производятся преимущественно только компоненты или полупродукты. Конечные товарные нефтепродукты получают, как правило, путем компаундирования нескольких компонентов, производимых на данном НПЗ, а также добавок и присадок. Это обуславливает необходимость иметь в составе НПЗ разнообразный набор технологических процессов с исключительно сложной взаимосвязью по сырьевым, продуктовым и энергетическим потокам.

По ассортименту выпускаемых нефтепродуктов нефтеперерабатывающие предприятия принято классифицировать на следующие группы (профили):

- 1) НПЗ топливного профиля,
- 2) НПЗ топливно-масляного профиля,
- 3) НПЗ топливно-нефтехимического профиля (нефтехимкомбинаты),
- 4) НПЗ (нефтехимкомбинаты) топливно-масляно-нефтехимического профиля.

Среди перечисленных выше нефтеперерабатывающих предприятий наибольшее распространение имеют НПЗ топливного профиля, поскольку по объемам потребления и производства моторные топлива значительно превосходят как смазочные масла, так и продукцию нефтехимического синтеза. Естественно, комплексная переработка нефтяного сырья (то есть топливно-масляно-нефтехимическая) экономически более эффективна по сравнению с узкоспециализированной переработкой, например, чисто топливной.

Наряду с мощностью и ассортиментом нефтепродуктов важным показателем НПЗ является глубина переработки нефти.

Глубина переработки нефти (ГПН) – показатель, характеризующий эффективность использования сырья. По величине ГПН можно косвенно судить о насыщенности НПЗ вторичными процессами и структуре выпуска нефтепродуктов. Разумеется, что НПЗ с высокой долей вторичных процессов располагает большей возможностью для производства из каждой тонны сырья большего количества более ценных, чем нефтяной остаток, нефтепродуктов и, следовательно, для более углубленной переработки нефти.

В мировой нефтепереработке до сих пор нет общепринятого и однозначного определения этого показателя. В отечественной нефтепереработке под глубиной переработки нефти подразумевается суммарный выход в процентах на нефть всех нефтепродуктов, кроме непревращенного остатка, используемого в качестве котельного топлива (КТ):

$$\text{ГПН} = 100 - \text{КТ} - (\text{Т} + \text{П}),$$

где Т и П – соответственно удельные затраты топлива на переработку и потери нефти на НПЗ в процентах на сырье.

За рубежом глубину переработки нефти определяют преимущественно как суммарный выход светлых нефтепродуктов от нефти, то есть имеется в виду глубина топливной переработки нефти.

Понятие глубины переработки нефти, выраженное в виде вышеприведенного уравнения, несколько условно, так как выход непревращенного остатка, в том числе котельного топлива, зависит не только от технологии нефтепереработки, но и, с одной стороны, от качества нефти, и с другой – как будет использоваться нефтяной остаток: как котельное топливо или как сырье для производства битума, как нефтяной пек, судовое или газотурбинное топлива и т.д. Так, даже при неглубокой переработке путем только атмосферной перегонки легкой марковской нефти, содержащей 95,7 % суммы светлых, ГПН составит более 90 %, в то время как при углубленной переработке до гудрона арланской нефти с содержанием суммы светлых 43 % этот показатель составит менее 70 %.

Исходя из этих соображений были предложения характеризовать ГПН по величине отбора светлых нефтепродуктов только вторичными процессами (гидрокрекингом, каталитическим крекингом и т.д.) из фракций нефти, выкипающих выше 350 °С (то есть из мазута).

Связь между типом НПЗ и эффективностью использования нефти

Показатель нефтепереработки	Тип НПЗ			
	НГП	УПН	ГПН	БОП
1. Тип остатка	мазут	гудрон	тяжелый гудрон	нет остатка
2. Выход остатка, % на нефть средней сортности	40+55	20+30	10+15	0
3. Глубина переработки нефти, % масс, (без учета Т и П)	45+60	70+80	85+90	100
4. Эффективность использования нефти				
баллы	2	3	4	5
оценка	неудовл.	удовл.	хорошо	отлично

В соответствии с этой методикой переработка нефти атмосферной перегонкой будет соответствовать нулевой глубине переработки.

В современной нефтепереработке принято НПЗ подразделять (без указания разграничивающих пределов ГПН) на 2 типа: с неглубокой и глубокой переработкой нефти. Такая классификация недостаточно информативна, особенно относительно НПЗ типа глубокой переработки нефти: неясно, какие именно вторичные процессы могут входить в его состав.

По способу углубления переработки нефти нефтеперерабатывающему заводу можно дать следующее определение: НПЗ – совокупность технологических процессов, в которых осуществляется последовательное (ступенчатое) извлечение, облагораживание и физико-химическая переработка дистиллятных фракций нефти и соответственно концентрирование остатков (до мазута, гудрона, тяжелого гудрона глубоковакуумной перегонки, асфальта, кокса и т.д.). По этому признаку удобно классифицировать НПЗ на следующие 4 типа:

- 1) НПЗ неглубокой переработки (НГП);
- 2) НПЗ углубленной переработки (УПН);
- 3) НПЗ глубокой переработки (ГПН);
- 4) НПЗ безостаточной переработки (БОП).

Об эффективности использования перерабатываемой нефти на НПЗ различных типов можно судить по данным, приведенным в табл. 11.1.

Качество перерабатываемого нефтяного сырья оказывает существенное влияние на технологическую структуру и технико-экономические показатели НПЗ. Легче и выгоднее перерабатывать малосернистые и легкие нефти с высоким потенциальным содержанием светлых, чем сернистые и высокосернистые, особенно с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, переработка которых требует большей насыщенности НПЗ процессами облагораживания. Завышенные затраты на переработку низкосортных нефтей должны компенсироваться заниженными ценами на них.

Одним из важных показателей НПЗ является также соотношение дизельное топливо:бензины (ДТ:Б). На НПЗ неглубокой переработки это соотношение не поддается регулированию, и оно обуславливается потенциальным содержанием таких фракций в перерабатываемой нефти. На НПЗ углубленной или глубокой переработки нефти потребное соотношение ДТ:Б регулируется включением в состав завода вторичных процессов, обеспечивающих выпуск компонентов автобензинов и дизельных топлив в соответствующих пропорциях. Так, НПЗ преимущественно бензинопроизводящего профиля комплектуется, как правило, процессами каталитического крекинга и алкилирования. Для преобладающего выпуска дизельных топлив в состав НПЗ обычно включают процесс гидрокрекинга.

11.2. Основные принципы проектирования НПЗ

Современные и перспективные НПЗ должны:

- 1) обладать оптимальной мощностью, достаточной для обеспечения потребности экономического района в товарных нефтепродуктах;
- 2) обеспечивать требуемое государственными стандартами качество выпускаемых нефтепродуктов;
- 3) осуществлять комплексную и глубокую переработку выпускаемых нефтепродуктов;
- 4) быть высокоэффективным, конкурентноспособным, **технически** и экологически безопасным предприятием.

Ни один НПЗ не может вырабатывать все виды нефтепродуктов, в которых нуждаются потребители, и одинаково эффективно перерабатывать все типы добываемых в стране нефтей, различающихся по качеству между собой весьма существенно. Следовательно, не может быть единого стандартного (типового) НПЗ, который можно было

строить в любом районе страны и в любой исторический период. Каждый новый НПЗ требует индивидуального проектирования с учетом качества перерабатываемой нефти (см. § 3.7), экономической целесообразности, а также природных, геологических, гидрогеологических, климатических и других условий района его строительства. При этом следует максимально использовать многолетний (более ста лет) практический опыт эксплуатации нефтеперерабатывающих заводов и новейшие достижения в технике и технологии нефтепереработки, достигнутые в стране и мире к моменту начала проектирования.

При проектировании НПЗ могут быть использованы типовые проекты отдельных технологических процессов и комбинированных установок, разработанных применительно к переработке следующих трех сортов нефтей:

- 1) высокосортных, к которым можно отнести малосернистые с высоким или повышенным содержанием светлых типа бакинских, грозненских нефтей;
- 2) среднесортных, к которым следует отнести сернистые с умеренным содержанием светлых типа смесей западно-сибирских нефтей;
- 3) низкосортных высокосернистых с низким содержанием светлых типа нефтей «Большого Арлана».

Место строительства, профиль, мощность НПЗ, тип нефти, ассортимент выпускаемых нефтепродуктов и другие исходные данные определяются заданием на его проектирование, которое выдается генеральным заказчиком специализированной проектной организации. Проектный институт, открыв заказ на проектирование, выполняет на первом этапе технико-экономическое обоснование (ТЭО) строительства нового НПЗ, используя для этой цели типовые проекты отдельных процессов и технологические регламенты новых производств, разработанные отраслевыми или академическими научно-исследовательскими институтами.

На основании ТЭО уточняются месторасположение и размеры площадки строительства, определяются основные технико-экономические показатели (капитальные вложения, себестоимость, рентабельность, производительность труда, прибыль, фондоотдача, расходы воды, пара, топлива, электроэнергии и др.).

Следующим наиболее сложным и ответственным этапом проектирования является разработка оптимальной технологической схемы (структуры) НПЗ. Оптимизация технологической структуры заключается в расчетном выборе наиболее экономически целесообраз-

ного варианта набора технологических установок. Выбранный набор технологических процессов должен обеспечить оптимальную глубину переработки данной нефти и выпуск заводом заданного ассортимента нефтепродуктов высокого качества с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами. Каждый из выбранных технологических процессов, их оборудование, уровень автоматизации и экологической безопасности должны соответствовать новейшим достижениям науки и техники. При минимизации капитальных и эксплуатационных затрат наиболее значительный эффект достигается, когда в проекте предусматривается строительство НПЗ на базе крупнотоннажных технологических процессов и комбинированных установок. При комбинировании нескольких технологических процессов в единую централизованно управляемую установку в сочетании с укрупнением достигается:

- экономия капитальных вложений в результате сокращения резервуарных парков, трубопроводов, технологических коммуникаций и инженерных сетей, более компактного расположения оборудования и аппаратов, объединения насосных, компрессорных, операторных, киповских и других помещений и тем самым увеличения плотности застройки;

- экономия эксплуатационных затрат в результате снижения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды за счет объединения стадий фракционирования, теплообмена, исключения повторных операций нагрева и охлаждения, увеличения степени утилизации тепла отходящих потоков и др., а также в результате сокращения численности обслуживающего персонала (то есть повышения производительности труда) за счет централизации управления, более высокого уровня автоматизации и механизации и т.д.;

- снижение потерь нефтепродуктов и количества стоков и, следовательно, количества вредных выбросов в окружающую среду.

Считается, что на НПЗ средней мощности (5 – 7 млн т/год) каждый процесс должен быть представлен одной технологической установкой. Однако при такой технологической структуре НПЗ связи между процессами становятся весьма жесткими, резко повышаются требования к надежности оборудования, системе контроля и автоматизации, сроку службы катализаторов. В современной практике проектирования и строительства НПЗ большой мощности (10–15 млн т/год) предпочтение отдается двухпоточной схеме переработки нефти, когда каждый процесс представлен двумя одноименными тех-

нологическими установками. При этом процесс, для которого ресурсы сырья ограничены при данной мощности НПЗ, может быть представлен одной технологической установкой (алкилирование, коксование, висбрекинг, производство серы и др.).

Технологическая структура маслблоков НПЗ топливно-масляного профиля, в отличие от топливных производств, характеризуется небольшим разнообразием, но многочисленностью. Наиболее распространенная схема масляной переработки нефти состоит из следующей последовательности процессов:

- атмосферно-вакуумной перегонки маслянистой нефти (АВТМ) с отбором обычно двух-трех узких дистиллятных фракций и гудрона;
- деасфальтизации гудрона;
- селективной очистки масляных фракций и деасфальтизата;
- депарафинизации рафинатов;
- гидроочистки (или контактной очистки) депарафинированных рафинатов.

Поскольку процедуре очистки подвергается отдельно каждая из отбираемых на АВТМ узких масляных фракций, проектировщики маслблоков располагают ограниченной возможностью как для укрупнения единичной мощности технологических процессов, так и для их комбинирования.

Исходя из принятой оптимальной мощности НПЗ топливного профиля, равной 12 млн т/год, на основании технико-экономических расчетов и опыта эксплуатации современных отечественных и зарубежных заводов принята оптимальная мощность головной установки АВТ, равная 6 млн т/год.

Наиболее часто комбинируют следующие процессы: ЭЛОУ – АВТ (АТ), гидроочистка бензина – каталитический риформинг, гидроочистка вакуумного газойля – каталитический крекинг – газоразделение, сероочистка газов – производство серы; вакуумная перегонка – гидроочистка – каталитический крекинг – газофракционирование; деасфальтизация – селективная очистка, депарафинизация – обезмасливание и др.

В отечественной нефтепереработке разработаны следующие модели комбинированных установок (табл. 11.2):

- 1) неглубокой переработки нефти ЛК-6у производительностью 6 млн т/год;
- 2) углубленной переработки нефти ГК-3 производительностью 3 млн т/год;

Набор технологических процессов, входящих в состав отечественных комбинированных установок

Технологический процесс	ЛК -6у	ГК-3	Г-43-107	КТ-1	КТ-1у	КТ-2
ЭЛОУ-АТ	+	-	-	-	-	-
ЭЛОУ-АВТ	-	+	-	-	-	-
Вакуумная перегонка мазута	-	-	-	+	+	-
Глубоковакуумная перегонка мазута	-	-	-	-	-	+
Вторичная перегонка бензина	-	+	-	-	-	-
Гидроочистка бензина	+	+	-	-	-	-
Гидроочистка керосина	+	-	-	-	-	-
Гидроочистка дизельного топлива	+	-	-	-	-	-
Гидроочистка вакуумного газойля	-	-	+	+	-	-
Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля	-	-	-	-	+	+
Каталитический риформинг бензина	+	-	-	-	-	-
Каталитический крекинг вакуумного газойля	-	+	+	+	+	+
Газофракционирование	+	+	+	+	+	+
Висбрекинг гудрона	-	+	-	+	+	-

3) переработки вакуумного газойля Г-43-107 производительностью 2 млн т/год;

4) переработки мазута КТ-1, включающая в свой состав комбинированную установку Г-43-107 и секции вакуумной перегонки мазута и висбрекинга гудрона;

5) переработки мазута КТ-1у, отличающаяся от КТ-1 использованием процесса легкого гидрокрекинга вместо гидроочистки вакуумного газойля;

6) переработки мазута КТ-2, которая отличается от КТ-1у использованием вместо обычной вакуумной перегонки глубоковакуумной перегонки с отбором фракции 350 – 540 °С (и отсутствием процесса висбрекинга).

Модели 1 – 4 внедрены на ряде НПЗ страны и показали высокую эффективность. Так, по сравнению с набором отдельно стоящих уста-

новок на комбинированной установке КТ-1 капитальные и эксплуатационные затраты ниже соответственно на 36 и 40 %, площадь застройки меньше в 3 раза, а производительность труда выше в 2,5 раза.

С использованием высокопроизводительных комбинированных установок, а именно ЛК-бу и КТ-1, были в последние годы сооружены и пущены в эксплуатацию высокоэффективные НПЗ нового поколения в г. Павлодаре, Чимкенте и Чарджоу, на которых осуществляется углубленная переработка нефти. В их состав, кроме ЛК -бу и КТ-1, дополнительно входят такие процессы, как алкилирование, коксование, производства водорода, серы, битума и т.д. Тенденция к укрупнению единичной мощности и комбинированию нескольких процессов характерна не только для нефтеперерабатывающей промышленности. Она является генеральной линией развития и других отраслей промышленности, таких, как нефтехимическая, химическая, металлургия и др.

11.3. Основные принципы углубления переработки нефти и поточные схемы* нефтеперерабатывающих заводов топливного профиля

Нефтеперерабатывающие заводы неглубокой переработки нефти (НПЗ НГП) характеризуются наиболее простой технологической структурой, низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с НПЗ углубленной или глубокой нефтепереработки. Основным недостатком НПЗ НГП – большой удельный расход ценного и дефицитного нефтяного сырья и ограниченный ассортимент нефтепродуктов. Наиболее типичный нефтепродукт такого типа НПЗ – котельное топливо, дизельное топливо, автобензин (при необходимости печное топливо), сухой и сжиженные газы. Глубина отбора моторных топлив ограничивается потенциальным содержанием их в исходной нефти. Строительство НПЗ НГП могут позволить лишь страны, располагающие неограниченными ресурсами нефти, такие, как Саудовская Аравия, Иран, Ирак или Кувейт. Очевидно, нефтепереработка России, обладающая скромными запасами

* Под термином поточная схема понимают определенную последовательность технологических процессов НПЗ.

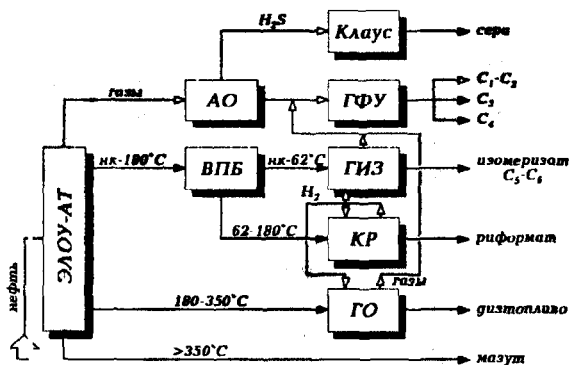


Рис. 11.1. Поточная схема НПЗ неглубокой переработки сернистой нефти: АО – аминная очистка; ВПБ – вторичная перегонка бензина; ГИЗ – гидроизомеризация; ГФУ – газодифракционная установка; КР – каталитический риформинг; ГО – гидроочистка

ми нефти (менее 5 % от мировых), должна ориентироваться только на глубокую или безостаточную переработку нефти.

Типовая поточная схема НПЗ неглубокой переработки сернистой нефти представлена на рис. 11.1.

Как видно из рис. 11.1, техноло-

гическая структура НПЗ НГП представляет собой по существу тот же набор технологических процессов, которые входят в состав комбинированной установки ЛК-6у (см. табл. 11.2).

Осуществление технологии следующей ступени нефтепереработки – углубленной переработки нефти с получением моторных топлив в количествах, превышающих потенциальное их содержание в исходном сырье, связано с физико-химической переработкой остатка от атмосферной перегонки – мазута.

В мировой практике при углубленной и глубокой переработке нефти исключительно широкое распространение получили схемы переработки мазута посредством вакуумной или глубоковакуумной перегонки с последующей химической переработкой вакуумного (или глубоковакуумного) газойля в компоненты моторных топлив.

Количество трудноперерабатываемого тяжелого нефтяного остатка – гудрона – при этом примерно вдвое меньше по сравнению с мазутом. Технология химической переработки вакуумного газойля в нефтепереработке давно освоена и не представляет значительных технических трудностей.

Рациональная переработка топливного направления вакуумных (350–500 °С) или глубоковакуумных (350 – (500–620) °С) газойлей может быть осуществлена посредством следующих технологических процессов (рис. 11.2):

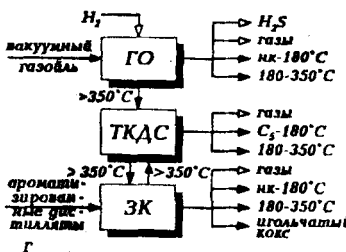
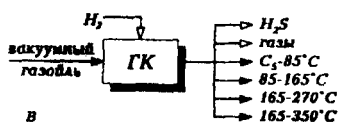
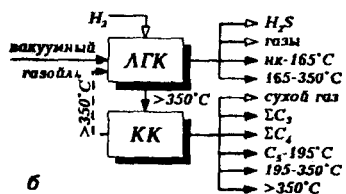
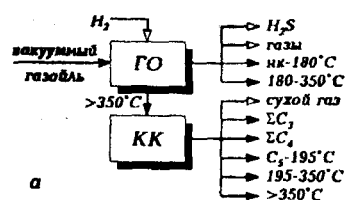


Рис. 11.2. Схемы химической переработки и вакуумного (глубоковакуумного) газойля 350–(500–620)°С сернистой нефти

а) гидрообессеривания (ГО) при давлении 5–6 МПа и каталитического крекинга (КК) гидрогенизата с получением высокооктанового компонента автобензина, средних дистиллятов и газов КК – сырья процессов алкилирования и для получения метилтретбутилового эфира;

б) легкого гидрокрекинга (ЛГК) при давлении 5–6 МПа с получением фракции дизельного топлива и каталитического крекинга газойля ЛГК с получением компонентов высокооктановых бензинов, средних дистиллятов и газов КК;

в) гидрокрекинга (ГК) при давлении 15 МПа и более на стационарном слое катализатора с получением автобензина, реактивного топлива для сверхзвуковой авиации и зимних или арктических сортов дизельных топлив;

г) гидрообессеривание при 5–6 МПа, термического крекинга (ТК ДС) гидрогенизата и замедленного коксования (ЗК) малосернистого дистиллятного крекинг-остатка с получением высококачественного малозольного электродного кокса (игольчатой структуры) и дистиллятных фракций, требующих последующего облагораживания.

В отечественной и зарубежной нефтепереработке наибольшее распространение имеет вариант переработки вакуумного газойля по схеме рис. 11.2,а, позволяющий получить из сырья значительно больше высокооктановых компонентов автобензинов по сравнению с остальными вариантами. Принятый за основу в модели КТ-1у и КТ-2 вариант по схеме рис. 11.2,б, где гидроочистка вакуумного газойля заменена на легкий гидрокрекинг, позволяет несколько уве-

Сравнительная характеристика схем переработки вакуумного (глубоковакуумного) газойля

Схемы рис. 11.2	Достоинство	Недостаток
а	1. Высокие выход и качество бензина.	1. Низкие выход и цетановое число дизтоплива. 2. Низкое соотношение ДТ:Б.
б	1. Высокие выход и качество топлив. 2. Соотношение ДТ:Б выше, чем в схеме рис. 11.2,а	1. Повышенный, по сравнению со схемой рис. 11.2,а, расход водорода.
в	1. Высокие выход и качество дизтоплив. 2. Высокое соотношение ДТ:Б.	1. Высокое давление процесса. 2. Большой расход водорода. 3. Большие капитальные затраты.
г	1. Высокое качество кокса.	1. Низкие капитальные затраты. 2. Низкое качество и умеренный выход топлив.

личить выход дизельного топлива (примерно на 25–30%) и уменьшить нагрузку на каталитический крекинг. Вариант переработки вакуумного газойля по схеме рис. 11.2,в (с применением гидрокрекинга) требует повышенных капитальных затрат, однако обладает таким важным достоинством, как высокая технологическая

гибкость в отношении регулирования соотношения дизельное топливо:бензин:реактивное топливо. Кроме того, дизельное и реактивное топлива при гидрокрекинге получаются более высокого качества, особенно по низкотемпературным свойствам, что позволяет использовать их для производства зимних и арктических сортов этих топлив. Вариант 11.2,г также находит применение на НПЗ, когда требуется обеспечить всевозрастающие потребности электродной промышленности и электрометаллургии в высококачественных малозольных игольчатых коксах, хотя газы и жидкие дистилляты термодеструктивных процессов значительно уступают по качеству аналогичным продуктам каталитических процессов.

В табл. 11.3 дана сравнительная оценка наиболее значимых достоинств и недостатков схем рис. 11.2,а-г по таким показателям, как выход и качество моторных топлив, соотношение дизельное топливо:бензин, расход водорода, давление процесса и капитальные затраты. Следует однако отметить, что такой сопоставительный анализ без подробного технико-экономического обоснования и без учета потребности экономического района в тех или иных нефтепродук-

тах не является достаточно объективным, тем не менее он позволяет выбрать наиболее предпочтительные и технически легче реализуемые варианты.

На рис. 11.3 приведена поточная схема НПЗ, являющаяся одной из наиболее широко применяемых при углубленной переработке сернистых нефтей.

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов (особенно глубоковакуумной перегонки) с высоким содержанием асфальто-смолистых веществ, металлов и других гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В этой связи на ряде НПЗ страны и за рубежом ограничиваются переработкой гудронов с получением таких нетопливных нефтепродуктов, как котельное топливо, битум, нефтяной пек, нефтяной кокс и т.д. (рис. 11.4).

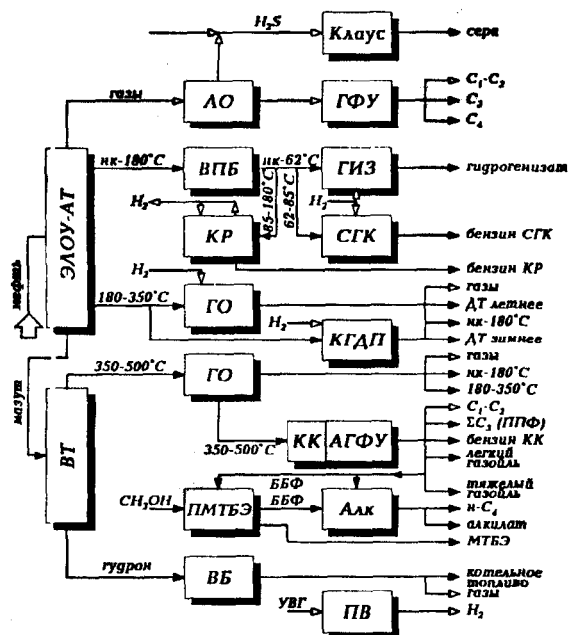


Рис. 11.3. Поточная схема НПЗ углубленной переработки сернистой нефти: Алк—алкилирование; ПМТБЭ и ПВ—производство МТБЭ и H_2 соответственно; ВБ—висбрекинг; СГК—селективный гидрокрекинг; КГДП—каталитическая гидродепарафинизация

Глубокая переработка гудронов с максимальным получением компонентов моторных топлив может быть осуществлена посредством тех же промышленных технологических процессов, которые применяются при переработке вакуумных (глубоковакуумных) газойлей, но с предварительной деасфальтизацией сырья (рис. 11.5), где одновременно до-

татка. Для этой цели более предпочтительна энергосберегающая технология процесса сольвентной деасфальтизации с применением пропан-бутановой смеси или легкого бензина, осуществляемого при сверхкритических параметрах (процессы типа РОЗЕ, Демекс и Добен).

Для глубокой переработки нефти применимы разные ком-

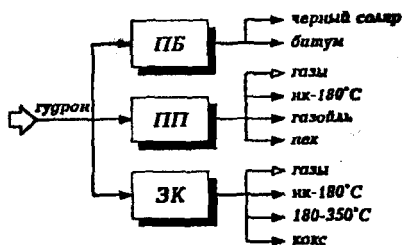


Рис. 11.4. Схемы переработки гудрона с получением нетопливных нефтепродуктов: ПБ – производство битума; ПП – производство пека; ЗК – замедленное коксование

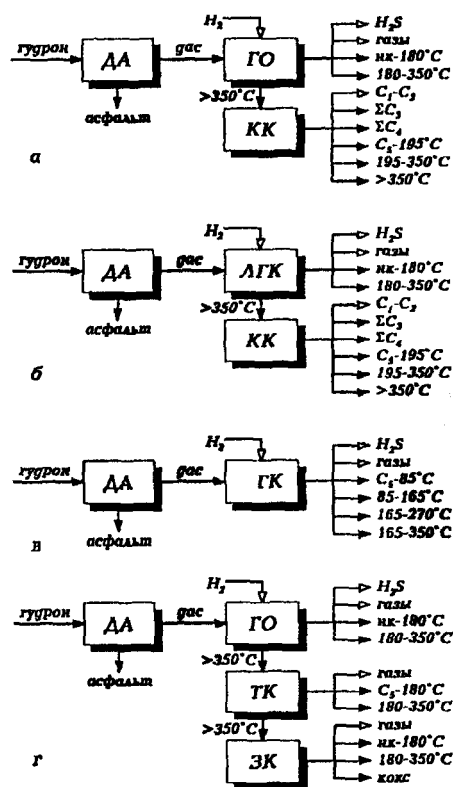


Рис.11.5. Схема химической переработки гудрона сернистой нефти: дас– деасфальтизат гудрона

бинации представленных на рис. 11.2 и 11.5 схем переработки вакуумных газойлей и деасфальтизата гудрона. По существу, таковыми являются схемы глубокой переработки нефти, предложенные различными научно-исследовательскими институтами страны по переработке нефти (БашНИИ НП, ВНИИ НП и ГрозНИИ) и зарубежными фирмами.

Следует отметить, что из возможных комбинаций схем рис. 11.2,а-г и 11.5,а-г варианты ГПН с использованием однотипных процессов имеют одно немаловажное достоинство: они позволяют осуществить совместную переработку смеси вакуумного газойля и деасфальтизата гудрона в одном объединенном процессе. Так, схемы ГПН по типу комбинаций 11.2,а+11.5,а

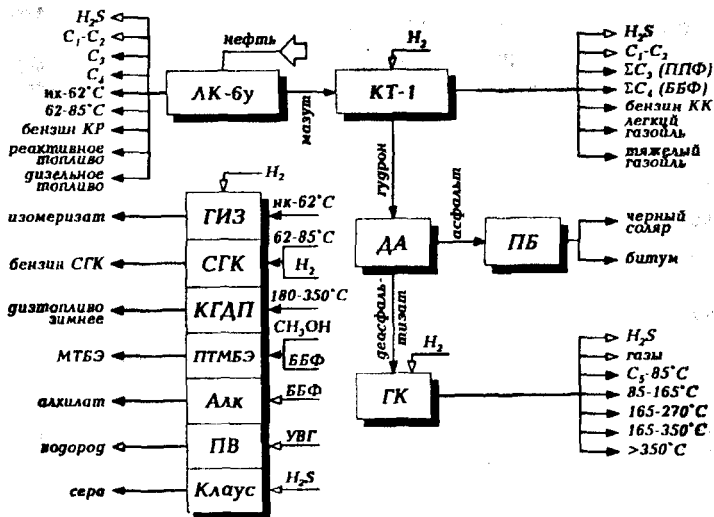


Рис. 11.6. Поточная схема НПЗ глубокой переработки сернистой нефти

или 11.2,в+11.5,в позволят осуществить глубокую переработку нефти с преобладающим выпуском либо автобензина, либо дизельного топлива. Однако очевидно, что схема ГПН по типу 11.2,а + 11.5, в (то есть КК + ГК) обладает большей технологической гибкостью в отношении регулирования потребного соотношения ДТ:Б и выпуска зимних или арктических сортов малосернистых дизельных и реактивных топлив для сверхзвуковой авиации.

На рис. 11.6 представлен один из вариантов поточной схемы перспективного НПЗ глубокой переработки сернистых нефтей. В состав этого НПЗ входят:

- комбинированная установка неглубокой переработки нефти ЛК-бу;
- комбинированная установка углубленной переработки мазута КТ-1 (без висбрекинга);
- установка деасфальтизации и деметаллизации гудрона;
- установка гидрокрекинга деасфальтированного гудрона;
- установки гидроизомеризации и селективного гидрокрекинга легкого бензина, каталитической гидродепарафинизации прямогон-

ной дизельной фракции, алкилирования; – установки по производству метилтретбутилового эфира, водорода, серы и битума.

Эта схема перспективного НПЗ позволяет получить высокооктановые компоненты автобензина, такие, как изомеризат, риформат, алкилат, МТБЭ, бензины каталитического и гидрокрекинга и селективного гидрокрекинга, сжиженные

газы C_3 и C_4 , столь необходимые для производства неэтилированных высокооктановых автобензинов с ограниченным содержанием ароматических углеводородов, а также малосернистые дизельные и реактивные топлива летних и зимних сортов.

Глубина переработки нефти на таком НПЗ составит около 90%.

В мировой и отечественной нефтепереработке в настоящее время широкое распространение получила схема ГПН с включением в состав НПЗ процесса замедленного коксования.

При переработке газоконденсатного сырья с исключительно низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и металлов на перспективном НПЗ представляется возможность обходиться без использования процессов вакуумной перегонки и деасфальтизации, направляя остаток атмосферной перегонки – мазут – непосредственно на установку либо гидро-, либо каталитического крекинга.

На рис. 11.7 приведена поточная схема маслблока НПЗ топливно-масляного профиля, являющаяся наиболее распространенной при получении высококачественных смазочных масел.

Концентрированные (твердые) нефтяные остатки глубокой переработки нефти (асфальты или тяжелые гудроны глубоковакуумной перегонки) – наименее ценная и трудноперерабатываемая со-

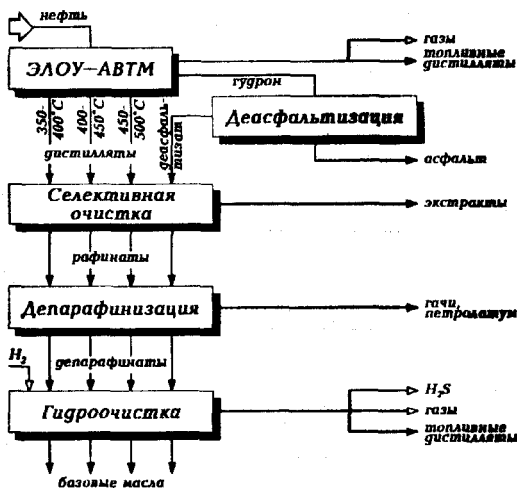


Рис. 11.7. Поточная схема маслблока НПЗ топливно-масляного профиля

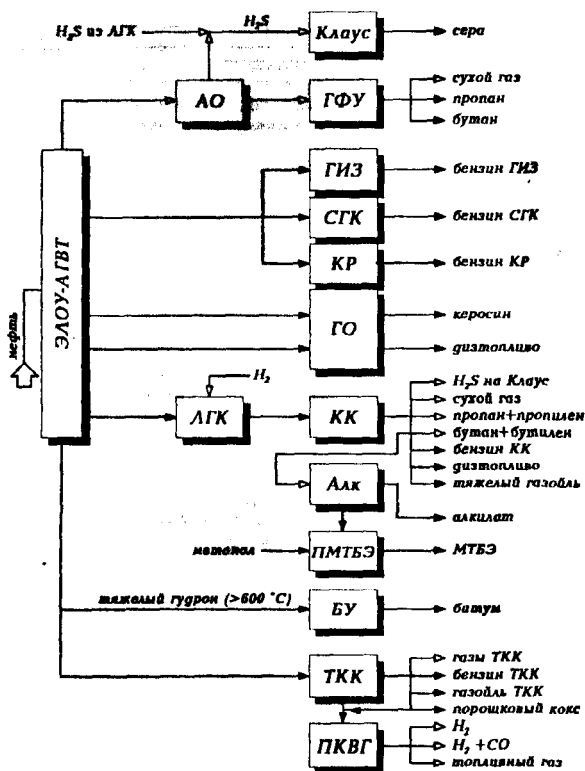


Рис. 11.8. Поточная схема перспективного НПЗ безостаточной переработки нефти

ных остатков, образующихся при глубокой переработке нефти. Следовательно, нетопливное направление использования или переработки тяжелых нефтяных остатков может позволить лишь частично, а не полностью решить проблему безостаточной переработки нефти.

При решении проблемы безостаточной переработки нефти в последние годы наблюдается тенденция к использованию отработанных в смежной топливной отрасли промышленности технологий переработки твердых горючих ископаемых. Так, из внедренных на НПЗ США, Западной Европы и Японии можно отметить следующие термодеструктивные процессы «угольного» происхождения:

ставляющая нефти. Из-за высокой их коксуемости и значительного содержания металлов они практически не могут непосредственно перерабатываться каталитическими процессами.

Только часть из них может использоваться как сырье для получения (или как компонент) битумов, пеков, связующих материалов, поскольку потребность в таких нетопливных нефтепродуктах значительно меньше по сравнению с объемом нефтя-

Технологическая структура НПЗ различных типов

Процессы, которые входят (+) или могут входить (√) в состав НПЗ	Тип НПЗ			
	НГП	УПН	ГПН	БОП
1. Электрообезвоживание и обессиливание	+	+	+	+
2. Атмосферная перегонка	+	+	+	+
3. Гидроизомеризация фр. н.к. - 62 °С	√	√	√	√
4. Селективный гидрокрекинг фр. 62-85 °С	√	√	√	√
5. Каталитический риформинг фр. 85-180 °С	+	+	+	+
6. Гидроочистка керосиновой фракции	√	√	√	√
7. Гидроочистка дизельной фракции	+	+	+	+
8. Амниная очистка газов от сероводорода	+	+	+	+
9. Газофракционирующая установка	+	+	+	+
10. Производство серы	+	+	+	+
11. Вакуумная перегонка	-	+	√	√
12. Гидроочистка вакуумного газойля 350-(500-600) °С	-	+	√	√
13. Легкий гидрокрекинг	-	√	√	√
14. Каталитический крекинг	-	+	+	+
15. Гидрокрекинг	-	√	√	√
16. Алкилирование	-	+	+	+
17. Производство метилтретбутилового эфира	-	√	√	√
18. Висбрекинг гудрона	-	√	-	-
19. Глубоковакуумная перегонка	-	-	√	√
20. Сольвентная деасфальтизация	-	-	√	√
21. Замедленное коксование	-	-	√	√
22. Битумная установка	-	-	√	√
23. Термоконтактное коксование	-	-	√	√
24. Парокислородовоздушная конверсия	-	-	-	√

– процесс парокислородной газификации тяжелых нефтяных остатков «Покс», в котором из газов газификации получают водород для гидрогенизационных процессов НПЗ или смесь водорода и оксида углерода для синтеза метанола или искусственных жидких топлив;

– комбинированный процесс термоконтактного коксования (ТКК) и парокислородовоздушной газификации (ПКВГ) образующегося

порошкообразного кокса (процесс «Флексикокинг»), в котором кроме газов газификации, используемых в тех же направлениях, что и в «Покс», получают значительное количество топливных дистиллятов, которые после соответствующего каталитического облагораживания являются высококачественными компонентами моторных топлив.

Из вышеперечисленных двух процессов предпочтителен второй, в котором газификации подвергается исключительно концентрированный (по углероду) остаток – кокс, выход которого в процессе ТКК почти на порядок меньше, чем количество газифицируемого сырья процесса «Покс» – сложного многоступенчатого и капиталоемкого процесса. К тому же имеется отечественная разработка (технологический проект) процесса ТКК с блоком газификации, выполненная во ВНИИНП более 30 лет назад.

Предпочтительная поточная схема перспективного НПЗ безостаточной переработки нефти (топливного профиля) приведена на рис. 11.8. В состав перспективного НПЗ рекомендованы преимущественно отечественные процессы, освоенные в промышленном или опытно-промышленном масштабе и требующие существенно меньших капитальных затрат по сравнению с зарубежными процессами, такими как «Хайвал», «Покс», «АРТ» и др.

Из рассмотрения технологической структуры НПЗ различных типов (табл. 11.4) следует, что для глубокой и безостаточной переработки нефти требуется более высокая степень насыщенности вторичными процессами как углубления нефтепереработки, так и облагораживания нефтяных фракций. Разумеется, что по мере увеличения ГПН будут возрастать удельные капитальные и эксплуатационные затраты. Однако завышенные затраты на глубокую или безостаточную переработку нефтяного сырья должны окупиться за счет выпуска дополнительного количества более ценных, чем нефтяной остаток нефтепродуктов, прежде всего моторных топлив.

11.4. Зачем и как перерабатывать нефтяные остатки в моторные топлива

В наступившем XXI в. актуальнейшей проблемой мировой экономики будет исчерпание запасов нефти. Извлекаемых ее за-

пасов в мире (~140 млрд т) при сохранении нынешнего уровня добычи (~3,2 млрд т) хватит примерно на 40 лет. А запасов нефти в России (< 7 млрд т) при нынешнем уровне добычи – 300 млн т/год – хватит лишь на 22 года. Запасы ее в последнее десятилетие практически не восполнялись новыми геологическими открытиями месторождений типа Самотлора и к тому же они истощались в результате неэффективной разработки и неглубокой переработки. Так, за период с 1991 по 1999 год темпы прироста извлекаемых запасов нефти по отношению к объему ее добычи уменьшились с 1,81 до 0,42. К тому же в ближайшие два-три десятилетия мы обречены работать с трудно извлекаемыми низко рентабельными запасами, малодобитными месторождениями с высокой степенью выработанности начальных запасов нефти. Так, степень выработанности начальных запасов нефти по разрабатываемым месторождениям Западной Сибири составляет ныне 38,7 %, по Волго-Уральскому региону – 68,8 %, Северному Кавказу – 82 %. (Выработанность наиболее крупных месторождений превысила: Самотлорского – 68 %, Федоровского – 63, Мамонтовского – 74, Ромашкинского – 86 и Арланского – 84 %). С ростом выработанности естественно растет обводненность добываемой нефти, снижаются дебиты скважин и темпы отбора запасов. Обводненность извлекаемой нефти в среднем по России в настоящее время составляет 82 %. Дебиты добывающих нефтяных скважин снизились за последние 20 лет более чем в 5 раз, при этом в некоторых регионах (Татнефть, Башнефть, Пермьнефть) их уровень составляет около 5 т/сутки.

Таким образом, проблема дефицита дешевой нефти для России становится исключительно актуальной. Но тем не менее Россия, как и в годы «нефтяного бума», продолжает экспортировать нефти в больших объемах (около половины добычи). Не исключено, что если своевременно не покончить с ошибочными представлениями о «неиссякаемости, неисчерпаемости и дешевизне нашей нефти», то через несколько десятилетий придется внести ее в «Красную книгу» природных ресурсов, и последующее поколение россиян будет вынуждено синтезировать ее из твердых горючих ископаемых.

Эффективность переработки добываемой нефти в России, США и странах Западной Европы в 1999 г. показана в табл. 11.5.

**Показатели нефтеперерабатывающего комплекса мира, США,
Западной Европы и России (за 1999 г.)**

Показатели	США	Западная Европа	Россия	Мир
Добыто нефти, млн т	284	298	304	3228
Переработка, млн т	787	686	168	3228
Глубина переработки нефти, % масс.	93,0	87	64,7	80
Произведено моторных топлив, млн т/год (%)	569(72,3)	294,5(42,9)	74(44,1)	-
бензинов	330 (42,0)	130 (19,0)	24 (14,3)	-
дизельных топлив	168 (21,9)	132 (19,2)	43 (25,6)	-
реактивных топлив	71(9,0)	32,5 (4,7)	7(4,2)	-

Из нее следует, что нефтепереработка России существенно отстает не только по объему и глубине переработки нефти, но и по превращению ее в моторные виды топлива.

В условиях реально наступающего дефицита нефти и возрастающих сложностей по ее извлечению из недр земли, а также при наличии в достаточных количествах газового и угольного топлива для сжигания в топках котлов существующая практика нерационального расходования нефтяных ресурсов не может быть оправдана. Нефть должна полностью и без остатка перерабатываться с получением только высококачественных и экологически чистых продуктов, прежде всего моторных топлив, высокоиндексных смазочных масел и сырья для нефтехимического синтеза. Стратегическим направлением развития нефтепереработки следует считать (узаконить) глубокую и безостаточную переработку нефти и значительное сокращение объемов экспорта. При этом тепло- и электроэнергетику России, обладающей большими запасами газа (более трети мировых) целесообразно перевести на более экологически чистые и ресурсообеспеченные «глубокие» и ядерное топлива.

Глубина отечественной переработки нефти за последние 30 лет, несмотря на многократное принятие государственных программ по

этой проблеме, практически не повышалась и «застыла» на уровне 64–65 %. Остальная ее треть в виде сернистого и высокосернистого котельных топлив сжигалась и продолжает сжигаться на тепло- и электростанциях, выбрасывая в воздушный бассейн россиян огромные количества токсичных оксидов серы и азота. В настоящее время и в перспективе нет альтернативы рациональному и комплексному использованию нефти и глубокой «безостаточной» ее переработке.

При нынешнем состоянии техники и технологии нефтепереработки отечественные НПЗ способны превратить в моторное топливо лишь дистиллятные фракции нефти, выкипающие до 500 °С (~ 2/3 ее части) Остальная треть нефти в виде гудрона традиционно используется как котельное топливо, битум, нефтяные пеки, сырье коксования и т.д.

Непреодолимым до сих пор техническим барьером для глубокой и безостаточной ее переработки являлись проблемы, связанные, во-первых, с избытком углерода и, во-вторых, с повышенным содержанием в нефтяных остатках металлов, являющихся необратимыми ядами для катализаторов.

Известно, что нефть, особенно тяжелая типа арланской, содержит меньше водорода (и больше углерода), чем моторные топлива. Усредненная нефть (как товарная западно-сибирская) содержит 86 % углерода, 12,7 % водорода и 1,3 % гетероатомов (преимущественно серы). Содержание водорода в бензине (с суммарным содержанием ароматики 25%) и дизельном топливе составляет соответственно 14 и 13,3 % масс. При соотношении бензин:дизельное топливо 1:1,5 (характерном для России) содержание H_2 в усредненном моторном топливе составит 13,6 %. Следовательно, для превращения нефти в моторные топлива и удаления гетероатомов теоретически потребуется введение H_2 извне в количестве 1 % масс. на исходную нефть. При этом теоретический выход моторных топлив можно довести до 98–99 %. Однако гидрирование высокомолекулярных составляющих нефти (типа мазутов и гудронов) с низким содержанием водорода (в гудроне его ~ 10–11 %) потребует проведения гидрокаталитических процессов при температурах ~450 °С и чрезвычайно высоких давлениях (20–30 МПа) и с исключительно большими расходами дорогих катализаторов из-за быстрого их отравления метал-

лами, сконцентрированными в нефтяных остатках. Следовательно, гидрокаталитические варианты глубокой переработки нефтяных остатков экономически и технически бесперспективны для отечественной нефтепереработки. Гидрокаталитические процессы (например, гидрокрекинг) могут быть использованы лишь для углубленной переработки деасфальтизованных и деметаллизированных нефтяных остатков или высококипящих дистиллятных фракций нефти типа вакуумных и глубоковакуумных газойлей

В мировой нефтепереработке преобладают технологические процессы, основанные на удалении из нефтяных остатков избытка углерода и перераспределении содержащегося в исходной нефти водорода. Расчеты по балансам водорода показывают, что для производства моторных топлив теоретически потребуется удалить из усредненной нефти 5,3% стопроцентного углерода или 5,5% углерода в виде нефтяного кокса, кокса на катализаторе, адсорбенте или контакте. Таким образом, предельный выход моторных топлив из усредненной нефти составит ~93 %.

Фактический выход моторных топлив будет обуславливаться качеством перерабатываемой нефти, прежде всего элементарным, фракционным и химическим ее составом. Разумеется, при переработке легких нефтей или газоконденсатов этот показатель будет выше 93 %, а из тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей (типа арланской) выход моторных топлив составит не более 90 %

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов (остатков вакуумной, а в последние годы – глубоковакуумной перегонки) с высоким содержанием асфальтосмолистых веществ, металлов и гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В этой связи на ряде НПЗ страны и за рубежом часто ограничиваются неглубокой переработкой гудронов с получением таких нетопливных нефтепродуктов, как битум, нефтяной пек и котельное топливо.

Из процессов глубокой химической переработки гудронов, основанных на удалении избытка углерода, в мировой практике наибольшее распространение получили следующие:

1) замедленное коксование (ЗК), предназначенное для производства кускового нефтяного кокса, используемого как углеродистое

сырье для последующего изготовления анодов, графитированных электродов для черной и цветной металлургии, а также низкокачественных дистиллятных фракций моторных топлив и углеводородных газов;

2) термоконтатное коксование (ТКК), так называемый непрерывный процесс коксования в кипящем слое (за рубежом – флюидкрекинг, целевым назначением которого является получение дистиллятных фракций, газов и побочного порошкообразного кокса, используемого как малоценное энергетическое топливо;

3) комбинированный процесс ТКК с последующей парокислородной (воздушной) газификацией порошкообразного кокса (процесс «Флексикокинг» с получением кроме дистиллятов синтез-газов;

4) процессы каталитического крекинга или гидрокрекинга нефтяных остатков после их предварительной деасфальтизации и деметаллизации (ДА и ДМ) посредством следующих некаталитических процессов:

– сольвентной ДА и ДМ (процесс «Демекс» фирмы «ЮОП», «Розе» фирмы «Керр-Макги» и др.) с получением деасфальтизатов с низкой коксуемостью и пониженным содержанием металлов и трудноутилизируемого остатка – асфальтита; они характеризуются высокой энергоемкостью, повышенными капитальными и эксплуатационными затратами; – процессы термоадсорбционной ДА и ДМ (процессы «АРТ» США, в Японии «НОТ» и «ККИ» и др.) с получением обогащенного сырья для последующей каталитической переработки;

– высокотемпературные процессы парокислородной газификации тяжелых нефтяных остатков с получением энергетических или технологических газов, пригодных для синтеза моторных топлив, производства водорода, аммиака, метанола и др. Эти процессы характеризуются исключительно высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

Перечисленные выше процессы, за исключением замедленного коксования, не предусматриваются в государственных программах строительства и развития нефтепереработки России на ближайшую перспективу. В то же время на многих НПЗ страны осуществляется строительство бесперспективного процесса висбрекинг. Надо отметить, что в этом процессе не происходит удаление избыточного углевода гудрона, осуществляется лишь незначительное снижение вяз-

кости остатка, что позволяет несколько уменьшить расход дистиллятного разбавителя при получении котельного топлива.

Для безостаточной переработки тяжелых нефтяных остатков в моторные топлива наиболее приемлемы, по мнению автора книги, термоконтатные процессы, осуществляемые при повышенных температурах крекинга и малом времени контакта на поверхности дешевого природного адсорбента в реакторах нового поколения и регенераторах-котлах с получением дистиллятных полупродуктов, направляемых на облагораживание и каталитическую переработку.

11.5. Проблемы экологизации технологии в нефтепереработке

Промышленные предприятия топливно-энергетического комплекса, в том числе химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также автомобильный транспорт в настоящее время являются одними из наиболее крупных источников загрязнения природы: атмосферы, почвы, водоемов и морей.

По характеру влияния на природу все загрязнители можно разделить на химические, механические, тепловые, биологические, акустические (шумовые), электромагнитные и радиоактивные; по физическому состоянию – на газообразные, жидкие, твердые; по происхождению – на естественные (природные) и антропогенные.

Загрязнения атмосферы. По своим источникам антропогенные атмосферные загрязнения разделяются на следующие группы:

1) транспортные, связанные прежде всего с выхлопными газами автомобилей. Они содержат оксиды углерода, серы, азота, углеводороды, канцерогенные полициклические углеводороды и наиболее активный из них 3,4-бензпирен, сажу, а также сильно токсичные продукты, содержащие свинец, хлор, бром. Оксиды углерода, серы и азота в свою очередь в результате взаимодействия с влагой воздуха образуют вторичные загрязнения, так называемые «кислотные дожди». Сажевые частицы канцерогенны по той причине, что являются хорошим адсорбентом для бензпирена. Вредное воздействие выхлопных газов усиливается в связи с тем, что, поступая в приземные слои

атмосферы и оседая на почве и концентрируясь на растениях (например, свинец в количестве 50 мг на 1 кг сухой биомассы), они затем попадают в организм животных, человека и становятся возбудителями канцерогенных заболеваний. Количество выделяемых в атмосферу транспортных загрязнений зависит от численности и структуры автомобильного парка, технического состояния автомобиля и двигателя, типа двигателя и вида применяемого топлива, а также условий его эксплуатации.

Ниже приведены показатели для различных типов двигателей по относительным удельным выбросам основных токсичных компонентов:

<i>Двигатель</i>	<i>CO</i>	<i>[CH]</i>	<i>NO</i>	<i>Сажа</i>	<i>Бензпирен</i>
<i>Карбюраторный</i>	15	6	2	1	2
<i>Дизельный</i>	1	2	1	20	1
<i>Газотурбинный</i>	1	1	6	1	20

Мировой автомобильный парк в настоящее время составил около 700 млн единиц. Если учесть, что один грузовой автомобиль в среднем выбрасывает в год около 3 т вредных веществ, то нетрудно подсчитать, что ежегодные выбросы транспортных загрязнений в атмосферу составят более 2,5 млрд т и что роль автомобильного транспорта как главного источника загрязнения природы непрерывно возрастает.

В настоящее время доля автомобильного транспорта в загрязнении окружающей среды в ряде городов составляет 30 – 40 %, в крупных – до 60 %, а в крупнейших городах мира по оксиду углерода превышает 90 %;

2) газовые выбросы ТЭС и котельных. Они содержат примерно те же примеси, что и транспортные загрязнения, а также частички угля, золы и т.д. Природа этих загрязнений изменяется в зависимости от вида топлива, типа сжигания, режима работы и регулировки горелок. Из всех атмосферных загрязнений ТЭС наиболее опасны оксиды серы и азота, наносящие сильный вред растительности и вызывающие коррозию оборудования и зданий. При одинаковой мощности ТЭС количество выбрасываемого сернистого газа при работе на газе, мазуте и угле находится в соотношениях 1:4,5:11,5. Наиболее экологически чистым топливом ТЭС является природный газ.

Не менее опасное воздействие на природу, чем оксиды углерода, азота и серы, оказывают выбросы ТЭС в виде диоксида углерода, вызывая так называемый парниковый эффект. В настоящее время в результате сжигания органических горючих ископаемых на ТЭС в атмосферу Земли ежегодно поступает около 20 млрд т углекислого газа. Содержание его в атмосфере уже сегодня превышает уровень 40-х гг. на 15 – 20 %. В результате усиливается процесс поглощения биосферой инфракрасного излучения Солнца и тем самым потепления климата Земли. Парниковый эффект может привести к значительному изменению атмосферной циркуляции, таянию льдов, затоплению материков и другим глобальным социальным и экономическим потрясениям;

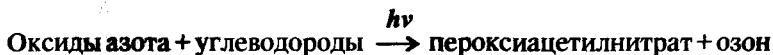
3) газовые выбросы промышленных предприятий. Больше всего загрязняют окружающую среду металлургическая, топливно-энергетическая, нефтехимическая и химическая промышленности. Эти загрязнения весьма разнообразны, и их состав зависит от качества сырья и технологии переработки.

Загрязнения в атмосфере (как и в гидро- и литосфере) распределяются неравномерно и имеют локальный характер. Так, загрязнения в воздушной среде распределены: над промышленными комплексами – 80%, над городами – 12,9 и над сельской местностью – 1%. Такой характер распределения выбросов в атмосферу обусловлен излишней концентрацией производственных объектов в некоторых городах, плохой техникой и технологией. В качестве примера приведены данные о количестве выбросов вредных газов в атмосферу (в тысячах т в год) в некоторых городах в 1988 г.:

<i>Город</i>	<i>SO₂</i>	<i>NO</i>	<i>CO</i>	<i>Всего</i>
<i>Магнитогорск</i>	<i>84</i>	<i>34</i>	<i>548</i>	<i>849</i>
<i>Новокузнецк</i>	<i>90</i>	<i>34</i>	<i>502</i>	<i>833</i>
<i>Мариуполь</i>	<i>54</i>	<i>30</i>	<i>573</i>	<i>773</i>
<i>Уфа</i>	<i>72</i>	<i>25</i>	<i>36</i>	<i>304</i>
<i>Баку</i>	<i>18</i>	<i>16</i>	<i>49</i>	<i>421</i>

В местах сильного очагового загрязнения атмосферы при неблагоприятных погодных условиях в результате взаимодействия загрязнений и кислорода воздуха под действием ультрафиолетовых лучей может образоваться токсичный туман – «фотохимический смог». При

этом наблюдается синергетический эффект – два загрязняющих компонента в результате реакции образуют более ядовитые вещества, например:



Оба полученных вещества (озон – сильный окислитель) вызывают слезотечение и затруднение дыхания у человека, крайне ядовиты для растений и приводят к их гибели. Так, в декабре 1952 г. за 5 дней лондонского смога погибло более 4 000 человек. В августе 1989 г. над Омском создалось газовое облако толщиной до 1 км из-за неблагоприятных погодных условий (+ 30 °С, безветрие).

Загрязнение гидросферы. Исключительно сильное отрицательное влияние на природу оказывают также жидкие или растворимые в воде загрязнители, попадающие в виде промышленных, коммунальных и дождевых стоков в реки, моря и океаны. Объем сточных вод, сбрасываемых в водоемы мира, ежегодно составляет $\approx 1\,500\text{ км}^3$. Как правило, для нейтрализации стоков требуется их 5–12-кратное разбавление пресной водой. Следовательно, при современных темпах развития производства и непрерывно растущем водопотреблении (5–6 % в год) в самом ближайшем будущем человечество полностью исчерпает запасы пресных вод на Земле. К наиболее крупным загрязнителям водоемов относятся химическая, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, нефтяная, целлюлозно-бумажная, металлургическая и некоторые другие отрасли промышленности, а также сельское хозяйство (например, для целей орошения). Со сточными водами НПЗ в водоемы попадают соленая вода ЭЛОУ, ловушечная нефть, нефтешламы, нефтепродукты, химические реагенты, кислые гудроны, отработанные щелочные растворы и т.д. С талыми и дождевыми стоками в водоемы сбрасывается в огромных количествах практически вся гамма производимых в мире неорганических и органических веществ: нефть и нефтепродукты, минеральные удобрения, ядохимикаты, тяжелые металлы, радиоактивные, биологически активные и другие загрязнители. В мировой океан ежегодно попадает в том числе более 15 млн т нефти и нефтепродуктов, 200 тыс. т свинца, 5 тыс. т ртути; 1 т нефти образует на поверхности воды пленку диаметром около 12 км. Нефтяная пленка существенно ухудшает газообмен и испарение на границе атмосфера – гидросфера, в результате гибнут планктон, водная флора, рыбы, морские животные и т.д. В

последние годы участились аварии морских транспортных судов, газовых и нефтяных скважин, нефте-, газо- и продуктопроводов, железнодорожных поездов, на промышленных предприятиях. Состояние гидросферы катастрофически ухудшается. Обостряется проблема водоснабжения населенных пунктов и городов (например, фенольное загрязнение питьевой воды в количествах, в десятки и сотни раз превышающих предельно допустимые концентрации и массовое отравление миллионного населения г. Уфы в марте –апреле 1990 г.). Загрязнение многих рек и водоемов достигает опасного критического состояния. Ухудшению экологического состояния рек способствует также строительство ГЭС на равнинных реках.

Загрязнения литосферы. В результате хозяйственной деятельности человека происходит непрерывное сокращение площадей земель, пригодных для сельскохозяйственного использования, а также их загрязнение промышленными и бытовыми отходами. Годовой объем таких отходов в мире составляет ~3,5 млрд т, из них 2 млрд т – в сельском хозяйстве, 1 млрд т – в промышленности и 0,5 млрд т – коммунальный мусор. Из извлекаемых ежегодно из недр около 100 млрд т горных пород 98 % составляют отходы (в виде отвалов, терриконов), занимающие огромные площади плодородных земель. Вблизи городов образуются свалки бытовых и промышленных отходов, содержащие весьма токсичные загрязнения (соли тяжелых металлов, ртуть, лаки, краски, полимеры, резинотехнические отходы, отработанные масла и катализаторы и т.д.), которые, разлагаясь, отравляют воздух и подземные воды. В нашей стране такие отходы практически не утилизируются, сжигается лишь около 3 % (в Японии – 70 %).

В районах интенсивной добычи нефти в ряде случаев наблюдаются существенное оседание поверхности земли (например, в Мексике на 7 м), засоление почвенных вод и другие вредные воздействия. В значительном сокращении земельных ресурсов повинны также индустриально-городское и транспортное (автомобильное, железнодорожное, трубопроводное) строительство, а также строительство водохранилищ, эрозия, засоление, заболачивание, опустынивание и другие негативные результаты хозяйственной деятельности человека.

Из вышеприведенного краткого обзора следует вывод о том, что уже сегодня, а не в далекой перспективе, возникла и продолжает усиливаться глобальная экологическая опасность перед всем человечеством. Это обстоятельство – следствие нашей безответственности,

бесхозяйственности, некомпетентности и низкой экологической культуры. Беспечное отношение к окружающей среде приводит к увеличению заболеваемости, генетическим отклонениям, климатическим изменениям, ухудшению плодородия почвы, исчезновению запасов питьевой воды, гибели животных и материальных ценностей и др.

Экологизация химической технологии. Наиболее традиционно применяемый сегодня подход при организации борьбы против загрязнения окружающей среды – строительство очистных сооружений. Однако это целесообразно лишь для приспособления существующих производств к новым требованиям экологии, поскольку приводит к значительному увеличению капитальных и эксплуатационных затрат и мало снижает реальные отходы. Главным направлением решения проблемы экологической безопасности следует считать экологизацию химических производств, то есть создание экологически чистых безотходных, точнее, малоотходных технологических производств, в которых наиболее рационально и комплексно используются все компоненты сырья и энергии и не нарушаются нормальное функционирование окружающей среды и природное равновесие.

Можно выделить следующие основные направления в осуществлении экологически чистых технологических процессов, в том числе нефтехимических:

1) комплексное использование и глубокая переработка сырья. Производство должно быть как можно менее ресурсоемким (ресурсосберегающие технологии), осуществляться с минимумом затрат сырья и реагентов на единицу продукции. Образующиеся полуфабрикаты должны передаваться в качестве сырья другим производствам и полностью перерабатываться. Пример такого подхода – технология глубокой переработки нефти;

2) оптимальное использование энергии и топлива. Производство должно осуществляться при минимальных затратах энергии и топлива на единицу продукции (энергосберегающие технологии) и, следовательно, тепловые загрязнения окружающей среды также минимальны. Энергосбережению способствуют: укрупнение и энерготехнологическое комбинирование процессов; переход на непрерывные технологии; совершенствование процессов разделения; применение активных и селективных катализаторов, позволяющих проводить процессы при пониженных температурах и давлениях; рациональная организация и оптимизация тепловых схем и схем рекуперации

энергетического потенциала отходящих потоков; снижение гидравлического сопротивления в системах и потерь тепла в окружающую среду и т.д. Нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия являются крупными потребителями топлива и энергии. В их энергетическом балансе на долю прямого топлива приходится 43 – 45 %, тепловой энергии – 40 – 42 % и электрической – 13–15 %. Полезное использование энергетических ресурсов не превышает 40 – 42 %, что приводит к перерасходу топлива и образованию тепловых выбросов в окружающую среду;

3) создание принципиально новых малоотходных технологических процессов. Этого можно добиться совершенствованием катализаторов, техники и технологии производств. Малоотходные процессы более эффективны, чем процессы с дорогостоящими очистными сооружениями. Экономичнее получать небольшое количество сильно концентрированных отходов, которые можно перерабатывать или ликвидировать по специальной технологии, чем большой объем сильно разбавленных отходов, сбрасываемых в биосферу;

4) создание и внедрение замкнутых систем водопользования, включающих (или сводящих к минимуму) потребление свежей воды и сброс сточных вод в водоемы;

5) обеспечение высокой эксплуатационной надежности, герметичности и долговечности функционирования оборудования и всех систем производств. Сведение к минимуму или исключение вероятности аварий, взрывов, пожаров и выбросов отравляющих веществ в окружающую среду. Разработка автоматизированных систем обеспечения экологической безопасности производств и комплексов;

6) обеспечение высокого качества целевых продуктов, используемых в народном хозяйстве. Экологически чистыми должны быть не только сами технологические процессы, но и выпускаемые в них товарные продукты. Так, моторные топлива должны удовлетворять возросшим экологическим требованиям по содержанию сернистых соединений, ароматических углеводородов, вредных присадок, например, этиловой жидкости и т.д.;

7) использование новых экологически чистых продуктов из альтернативных источников сырья, например, нефтяного и природных газов, кислородсодержащих углеводородов (спиртов, эфиров) и водорода в автомобильном транспорте. Перевод части автотранспорта на альтернативные топлива рассматривается во многих странах мира как радикальная мера снижения вредных выбросов автомобиля, оз-

дорования воздушного бассейна больших городов, позволяющая одновременно значительно расширить ресурсы моторных топлив. Мировой парк автомобилей, работающих в настоящее время только на газовых топливах, превысил 4,5 млн единиц и растет исключительно быстрыми темпами.

Кроме того, оздоровлению окружающей среды способствуют также конструктивное совершенствование и экологизация мобильной техники. Так, применительно к автотранспорту это означает:

– дизелизацию, то есть преимущественное использование дизелей, по сравнению с бензиновыми автомобилями;

– усовершенствование электромобилей;

– повышение топливной экономичности транспортных средств за счет снижения их тоннажности (преимущественный выпуск автомобилей малого и особо малого классов, мини-тракторов), применения легких синтетических материалов взамен стали, кузовов с малым аэродинамическим сопротивлением и т.д.;

– снижение токсичности транспортных средств за счет совершенствования конструкции двигателей и улучшения процесса сгорания (двигатели с турбонаддувом, форкамерные, малотоксичный двигатель Стирлинга, двигатели с отключением части цилиндров при малых нагрузках, двухтопливные двигатели, установка каталитических зажигателей или нейтрализаторов выхлопных газов, электронных зажигателей, использование компьютеров и т.д.).

11.6. Основные тенденции и современные проблемы производства высококачественных моторных топлив

В настоящее время возможности нефтепереработки многих стран мира для удовлетворения растущих потребностей в моторных топливах за счет увеличения объемов добычи нефти практически исчерпаны. Для решения этой актуальнейшей проблемы представляют интерес следующие направления сбалансированного развития нефтепереработки, двигателестроения и потребления моторных топлив:

1) углубление и химизация переработки нефти;

2) оптимизация качества моторных топлив с целью расширения ресурсов и снижения фактического их расхода при эксплуатации ДВС;

- 3) дизелизация автомобильного парка;
- 4) применение альтернативных топлив – газообразных, кислородсодержащих и топлив из твердых горючих ископаемых.

Первое из перечисленных выше направлений является генеральной линией развития современной мировой нефтепереработки и связано с разработкой и внедрением гибких технологических схем и совершенных высокоинтенсивных экологически безвредных термокаталитических и гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефтяных остатков с получением высококачественных моторных топлив и других нефтепродуктов.

Второе направление обусловлено необходимостью разработки экономически и технически обоснованных требований потребителей моторных топлив к уровням качества, обеспечивающим минимальные народнохозяйственные затраты на их производство и применение. При этом учитывается и экологическая эффективность применения топлив, актуальность которой возрастает в связи с непрерывным ужесточением требований по охране окружающей среды. Так, за последние годы во многих странах мира, особенно экономически развитых, принят ряд законодательных решений, направленных на снижение содержания свинца в автобензине и переход на производство и применение неэтилированных бензинов. Отказ от этилирования, с точки зрения нефтепереработчиков, являющегося наиболее дешевым и энергетически эффективным способом повышения октановых чисел карбюраторных топлив, ставит нелегкую задачу увеличения октановых чисел суммарного бензинового фонда. При отказе от этилирования необходимое приращение октановых чисел должно быть обеспечено за счет развития и совершенствования технологических процессов производства высокооктановых компонентов и применения альтернативных высокооктановых добавок, что потребует значительных капитальных вложений. Следовательно, производство высокооктановых неэтилированных карбюраторных топлив может сопровождаться некоторым снижением октановых чисел товарных бензинов и, как следствие, снижением требований к топливной экономичности автомобилей.

Трудности возникают и при оптимизации качества средних дистиллятов – реактивного и дизельного топлив. Топлива для реактивных двигателей получают преимущественно из прямогонных фракций нефти. Увеличение ресурсов их производства связано с оптимизацией (расширением) фракционного состава, температуры начала

кристаллизации и содержания ароматических углеводородов, вязкости и других показателей качества. Установлено, что каждый процент увеличения отбора реактивного топлива сопровождается уменьшением выхода дизельного топлива на 0,9 %, а суммы светлых – на 0,5 %.

Значительным резервом экономии моторного топлива является дизелизация автомобильного транспорта, позволяющая снизить удельный расход топлива на 25 – 30 %. Следует, однако, отметить, что проведенные в последние годы усовершенствования карбюраторных двигателей свели эту разницу к 15 – 20 %, что обусловило некоторое снижение темпов дизелизации транспорта. Тем не менее мировое производство дизелей за последние два десятилетия непрерывно возрастало в среднем примерно на 8 млн шт. в год. Так, его потребление в мобильной энергетике США возросло за период с 1980 по 1990 г. с 72 до 100 млн т, а в Западной Европе – с 60 до 80 млн т.

Основные тенденции производства автобензинов. Мировое производство автобензина по состоянию на 2000 г. составило 953 млн т/год. Предполагается, что несмотря на высокие темпы роста автомобильного парка в мире (ежегодно на 10 млн шт.), потребление автобензина в ближайшие годы сохранится на нынешнем уровне за счет существенного повышения топливной экономичности автомобилей, перевода части автотранспорта на альтернативные источники топлива и ускорения дизелизации. Так, в США средний удельный расход автобензина на личном легковом транспорте уменьшился за период с 1975 по 1985 год с 14,9 до 8,65 л/100 км, то есть на одну треть. Предусматривается этот показатель довести к 2000 г. до 6 л/100 км. Такое значительное повышение топливной экономичности автотранспорта в США, а также в Японии и странах Западной Европы было достигнуто благодаря снижению собственной массы автомобиля (за счет применения легких конструкционных материалов и преимущественного выпуска легковых автомобилей малого и особо малого классов), повышению эффективного к.п.д. двигателя и трансмиссии, снижению аэродинамического сопротивления кузова, применению электронных систем контроля, улучшению качества автодорог и т.д.

Главенствующей до последнего времени тенденцией в развитии производства автобензинов являлось непрерывное повышение их ДС (а в двигателестроении – увеличение степени сжатия), что способствовало существенному улучшению технико-экономических показателей эксплуатации транспортных средств. В то время, когда уровень ОЧ выпускаемых автобензинов был не столь высок, как в на-

стоящее время, повышение ДС достигалось относительно легко за счет использования сравнительно дешевых термодеструктивных процессов и каталитического крекинга. Однако для последующего повышения ДС до современного высокого уровня потребовалось развивать в нефтепереработке более дорогие энергоемкие каталитические процессы, такие, как каталитический риформинг, алкилирование, изомеризация и т.д., в которых, кроме того, происходит снижение ресурсов автобензинов. Естественно, затраты на такие процессы в нефтепереработке должны окупаться экономией средств потребителей за счет применения высокооктановых бензинов. Следовательно, оптимальные значения ДС автобензинов будут определяться уровнем химизации и технологии процессов нефтепереработки, а также мировыми ценами на нефть.

Наиболее массовым в России в настоящее время является автобензин А-76. В ближайшие годы выпуск А-72 будет полностью прекращен, и в перспективе будет преимущественно развиваться производство АИ-93 (или АИ-92).

С целью улучшения транспортной обеспеченности населения страны предусматривается значительное увеличение выпуска автомобилей преимущественно повышенной топливной экономичности: грузовых спецмашин меньшей грузоподъемности, легковых среднего (ВАЗ-21-08, ВАЗ-21-09), малого и особо малого классов («Таврия», «Ока» и др.) и ряд других мероприятий по оптимизации структуры автопарка.

В связи с ужесточением экологических требований во многих странах мира приняты законодательные акты по существенному снижению на первом этапе содержания свинца с последующим запрещением применения свинцовых антидетонаторов в автобензинах (табл. 11.6).

Отказ от применения свинцовых антидетонаторов связан не только с токсичностью их и продуктов их сгорания. Современные автомобили оборудуются специальными дожигателями выхлопных газов на основе драгоценных металлов – катализаторов, которые быстро отравляются продуктами сгорания антидетонаторов.

В Японии с 1986 г. выпускают только неэтилированные бензины, причем около 96 % от общего их выпуска составляют регулярные. В капиталистических странах Западной Европы, а также в США принята и уже реализуется программа по переходу на производство только неэтилированных бензинов. В Швейцарии, Австрии и Шве-

Таблица 11.6

**Современные и перспективные экологические требования
к качеству моторных топлив**

Показатели	Нормы 2005 г.		
	Россия	США	Западная Европа
Автомобильные бензины			
Содержание, не более олефинов, % (об.)	не нормируется/20	6,5	14
сумма ароматических, % (об.)	То же/45	25	30
бензола, % (об.)	То же/3	1	1
серы, % (масс.)	0,1/0,03	0,017	0,01
свинца, г/л	0,25/Отс.	0,013	Отс.
Дизельные топлива			
Цетановое число, не ниже	45/50	51	51
Содержание, % (масс.), не более полициклический ароматики	не нормируется/10	10	11
серы	0,2/0,05	0,03	0,005

* В числителе – действующие сейчас нормы; в знаменателе – нормы, предложенные в 1999 г. Ассоциацией нефтепереработчиков России для утверждения Правительством Российской Федерации.

ции продажа этилированного регулярного бензина полностью запрещена. В России доля неэтилированных автобензинов от общего объема их производства также непрерывно увеличивается и в 2000 г. составила 82 %.

Характерной особенностью перспективных зарубежных бензинов (табл. 11.6) является низкое содержание в них ароматических углеводородов (<30 %, в том числе бензола <1 %), что считается признаком высокого качества по таким показателям, как склонность к нагарообразованию, калильное зажигание, коэффициент равномерного распределения ДС по фракциям, октановое число смещения и прежде всего по экологичности. Низкое содержание ароматических углеводородов при высокой ДС бензинов достигается значительно большим, чем в бывшем СССР, вовлечением в их компонентный состав алкилата и бензинов каталитического крекинга, характеризующихся значительным содержанием высокооктановых изопарафиновых углеводородов (табл. 11.7).

Компонентный состав автобензинов России, США и Западной Европы

Показатели (данные 1999 г.)	Россия	США	Западная Европа
Общий объем бензинового фонда, млн т/год	24	330	130
Компонентный состав, % (об.)			
бутаны	5,7	7	5
рифформат	54,1	34	48,2
фракции каталитического крекинга	20	35,5	27
изомеризат	1,5	5	5
алкипат	0,3	11,2	5
оксигенаты	0,2	3,6	2
фракции прямой перегонки гидрокрекинга	13,3	3,1	7,3
фракции термических процессов	4,9	0,6	0,5
Октановое число: (ОЧИМ+ОЧММ)/2	82	89	88
Содержание			
свинца, г/л	0,25	00	
серы, % (масс.)	0,1	0,03	0,02
ароматических углеводородов (общее), % (об)	42	31	39

Примечания: 1. В скобках – содержание ароматических и непредельных углеводородов.

2. В России доля компонентов гидрокрекинга и гидроочистки в общем бензиновом фонде незначительна.

3. ОЧИМ и ОЧММ – значения октанового числа по исследовательскому и моторному методам.

В составе отечественных высокооктановых бензинов преобладает рифформат, что и обуславливает повышенное содержание в них ароматических углеводородов. Пока в современных ГОСТах нашей страны не предусмотрены ограничения ни по содержанию ароматических углеводородов, ни по требованию равномерности распределения ДС по фракциям бензинов. Установлено, что эксплуатация автобензинов с ограниченным содержанием ароматических углево-

дородов (менее 30%) и с равномерным распределением ДЗ по фракциям позволяет несколько понизить уровень ДС и тем самым расширить ресурсы бензинов, а также существенно улучшить их экологическое качество.

Решение проблемы снижения содержания ароматики, бензола и олефинов в товарных автобензинах до западно-европейских стандартов для нефтеперерабатывающего комплекса России потребует ускоренного внедрения процессов производств неароматизированных высокооктановых компонентов, прежде всего процессов изомеризации головных фракций бензинов, гидрокрекинга, селективного гидрокрекинга, а также производств оксигенатов.

Некоторые тенденции производства дизельных топлив. Мировое производство дизельных топлив в 2000 г. составило более 1 млрд т/год.

По объему производства дизельных топлив бывший СССР занимал первое место в мире. По качеству отечественные дизельные топлива соответствуют лучшим зарубежным образцам.

Необходимо, однако, указать, что удельный расход дизельного топлива на автотранспорте страны в 2 раза выше, чем в США, и в 3 раза выше, чем во Франции, что свидетельствует о исключительно нерациональном его использовании у потребителей.

Основу отечественных дизельных топлив составляют прямогонные дистилляты, причем около половины из них приходится на долю гидроочищенных фракций. Дистилляты вторичного происхождения используются в незначительных количествах (в частности, около 3 % приходится на долю легкого газойля каталитического крекинга). Необходимо отметить, что производство малосернистых сортов топлив с содержанием серы менее 0,2 % масс. сопряжено с потерями их ресурсов и значительными энергозатратами на глубокую гидроочистку. При гидроочистке одновременно с неуглеводородными гетеросоединениями удаляются из топлива имеющиеся в исходной нефти природные антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные и другие присадки. Поэтому при производстве товарных гидроочищенных дизельных топлив возникает необходимость применения большого ассортимента и в достаточно больших количествах синтетических присадок.

В США с 1993 г. введено более жесткое ограничение на содержание серы в дизельных топливах, которое составляет 0,03 % вместо 0,25 % по ранее действующим нормативам. Агентством по охране окружающей среды США приняты законодательные акты по суще-

ственному снижению содержания в них также ароматических углеводородов (до 10%). Введение новых экологических норм (табл. 11.6) повлечет за собой дальнейшее усложнение технологии и соответственно повышение себестоимости производства дизельного топлива.

Структура производства отдельных марок (в %) дизельных топлив в России в 1999 г. составила: летнее – 86,5, зимнее и арктическое – 13,5.

Как видно из представленных данных, наиболее массовым в стране является летний сорт топлива. Доля зимнего и арктического сортов в общем дизельном фонде составляет всего 13,5 %, что примерно только на половину удовлетворяет растущие потребности страны в низкозастывающем виде топлива, связанные с необходимостью интенсивного освоения природных богатств Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера. В настоящее время основным способом получения низкозастывающих дизельных топлив является облегчение их фракционного состава путем снижения температуры конца кипения до 300 – 320 °С (против 360 °С для летнего сорта), что связано с существенным ограничением их ресурсов. Относительно небольшая часть таких топлив вырабатывается на основе цеолитной и карбамидной депарафинизации. Денормализаты цеолитной депарафинизации имеют хорошие низкотемпературные свойства (температура застывания – 45+ – 50 °С, температура помутнения – 35+50 °С), поэтому они преимущественно используются в качестве зимних и арктических топлив. При карбамидной депарафинизации не полностью удаляются высокоплавкие парафины, поэтому денормализаты этого процесса имеют при температуре застывания –35°С и ниже температуру помутнения лишь –11 °С вместо требуемых –25 или –35 °С. Необходимо обратить внимание на нерациональное вовлечение денормализатов в летнее дизельное топливо, что обусловлено географией размещения установок «Парекс» и отсутствием резервуаров необходимых объемов для хранения и последующего использования денормализатов для производства зимних сортов топлив. Для более полного удовлетворения потребностей в зимних и арктических сортах дизельных топлив и одновременно в жидких парафинах – ценном дефицитном сырье для нефтехимии и микробиологического синтеза – в 80-е гг. в нашей стране ускоренными темпами строились установки депарафинизации, особенно типа «Парекс». Однако позже в связи с принятием во многих странах мира, в том числе в бывшем СССР, законодательных актов, запрещающих использование жидких нефтяных парафинов для производства белково-витамин-

ных концентратов (БВК), и переводом установок на растительные виды сырья темпы дальнейшего расширения процессов адсорбционной депарафинизации типа «Парекс» значительно снизились.

Проблема получения низкозастывающих моторных топлив (а также масел) может быть решена включением в схемы НПЗ нового эффективного и весьма универсального процесса – каталитической гидродепарафинизации (КГД) нефтяных фракций. Процессы КГД находят в последние годы все более широкое применение за рубежом при получении низкозастывающих реактивных и дизельных топлив, смазочных масел и в сочетании с процессом каталитического риформинга (селектоформинга) – высокооктановых автобензинов. В зависимости от целевого назначения в качестве сырья КГД могут использоваться бензиновые, керосино-газойлевые или масляные фракции прямой перегонки нефти. Процесс КГД основан на удалении из нефтяных фракций *n*-алкановых углеводородов селективным гидрокрекингом в присутствии металлоцеолитных катализаторов на основе некоторых типов узкопористых цеолитов (эрионита, морденита, SZM –5 и др.). Селективность их действия обусловлена специфической пористой структурой: через входные окна могут проникать и контактировать с активными центрами (обладающими бифункциональными свойствами) только молекулы *n*-алкановых углеводородов определенных размеров. В результате проведения процесса КГД (в условиях, сходных с режимами процессов гидрообессеривания газойля) достигается значительное (на 25 – 60 °С) снижение температуры застывания и температуры помутнения и улучшение фильтруемости денормализаторов КГД при выходах 70 – 90 % и одновременном образовании высокооктановых бензинов. Процесс КГД наиболее эффективен при облагораживании сырья, содержащего относительно невысокое количество *n*-алканов (менее 10 %), переработка которого традиционными процессами депарафинизации по экономическим и технологическим причинам нецелесообразна. Использование процесса КГД позволяет значительно расширить сырьевую базу производств дизельных топлив зимних и арктических сортов.

Наиболее дешевым способом получения зимнего дизельного топлива за рубежом является введение (в сотых долях процента) депрессорных присадок в летнее топливо. Однако подавляющее большинство присадок, достаточно эффективно понижая температуру застывания топлива, практически не влияют на температуру его помутнения, что в значительной степени ограничивает область его

применения. Такое топливо возможно применять в районах с температурой воздуха зимой не ниже -15°C . Такие климатические условия соответствуют большинству стран Западной Европы, Прибалтике, Белоруссии, Молдавии и Украине. Однако промышленное производство отечественных депрессорных присадок до сих пор не организовано.

Дальнейшее увеличение ресурсов дизельных топлив возможно за счет расширения их фракционного состава и использования дистиллятов вторичных процессов. Так, повышением температуры конца кипения на $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$ можно увеличить ресурсы летнего топлива на $3\text{--}4\%$ от общего его производства. Такая температура конца кипения соответствует примерно $t_{90\%} = 360^{\circ}\text{C}$. В настоящее время на ряде НПЗ страны начат выпуск по ТУ в достаточно больших масштабах летнего дизельного топлива утяжеленного фракционного состава (с $t_{н.к.} = 60\text{--}80^{\circ}\text{C}$, $t_{90\%} = 360^{\circ}\text{C}$), представляющего собой по существу смесь бензиновой и дизельной фракций. Топлива такого вида* уже получают из некоторых газоконденсаторов и используют в отдаленных северных и северо-восточных районах страны, куда затруднительна доставка стандартного дизельного топлива.

Производство дизельных топлив можно значительно увеличить за счет использования в их составе вторичных газойлей (каталитического крекинга и коксования), хотя это и приводит к ухудшению химической стабильности топлив. Наибольшее применение за рубежом находит легкий газойль каталитического крекинга с псевдооживленным слоем. В США, например, доля такого газойля в составе дизельного топлива весьма значительна. Поэтому в нем возросло содержание ароматических углеводородов, а цетановое число уменьшилось в среднем дизельном фонде до $40\text{--}42$ против $45\text{--}50$ в Западной Европе и бывшем СССР.

Представляется возможным расширить ресурсы дизельных топлив также за счет высвобождения значительных количеств газойлевых фракций, оставляемых ныне в мазуте или добавляемых в котельное топливо как разбавителя с целью обеспечения требуемой вязкости. По мере уменьшения объемов производства котельных топлив и увеличения мощностей висбрекинга или других процессов глубокой переработки нефтяных остатков количество газойлевых

*Например, газоконденсатное широкофракционное зимнее (ГШЗ).

фракций будет непрерывно возрастать, что позволит дополнительно расширить ресурсы дизельных топлив.

Нефтеперерабатывающему комплексу России предстоит в ближайшие годы решить технологически и экономически нелегкие проблемы организации выпуска экологически чистых марок дизельного топлива (см. табл. 11.6) со сверхнизким содержанием серы (менее 0,05%), что потребует внедрения новых более активных и селективных катализаторов гидроочистки (или строительства дополнительных реакторов), а также увеличения доли зимних и арктических марок путем внедрения эффективного процесса каталитической гидродепарафинизации.

Альтернативные моторные топлива. Непрерывный рост потребности в жидких моторных топливах и ограниченность ресурсов нефти обуславливают необходимость поисков новых видов топлив, получаемых из ненефтяного сырья. Одним из перспективных направлений является получение моторных топлив из таких альтернативных источников сырья, как уголь, сланец, тяжелые нефти и природные битумы, торф, биомасса и природный газ. С помощью той или иной технологии они могут быть переработаны в синтетические моторные топлива типа бензина, керосина, дизельного топлива или в кислородсодержащие углеводороды – спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, которые могут стать заменителем нефтяного топлива или служить в качестве добавок, улучшающих основные эксплуатационные свойства топлив, например, антидетонационные. К настоящему времени разработаны (или ведутся интенсивные исследовательские работы) многие технологии производства синтетических моторных топлив. В нашей стране ведутся исследования по получению моторных топлив из угля (прямым его ожижением или путем предварительной газификации в синтез-газе) в рамках специальной комплексной программы.

Исключительно перспективным является прямое использование природного газа в транспортных и энергетических установках. Появляется все больше автомобилей, рассчитанных на использование газового топлива в сжатом или сжиженном состоянии.

Мировой парк автомобилей, эксплуатируемых в настоящее время на газовых топливах, оценивается в $\approx 5,0$ млн шт. На автомобилях сжатый природный газ, состоящий преимущественно из метана, хранят и эксплуатируют в баллонах при давлении до 20 МПа. Природный газ обладает высокими антидетонационными свойствами

(ОЧ(И.М.) около 110), что позволяет существенно повысить степень сжатия двигателя и тем самым литровую мощность двигателя, снизить удельный расход топлива.

При работе двигателя на сжатом природном газе (СПГ) межремонтный пробег в два раза выше, чем на бензине, и существенно меньше расход масла. Недостатком СПГ является необходимость использования специальных толстостенных баллонов. Сжиженные нефтяные газы (СНГ), содержащие преимущественно пропан и бутан, в качестве автомобильных топлив имеют ряд преимуществ перед сжатыми газами и поэтому в настоящее время находят более широкое применение. СНГ – качественное углеводородное топливо с высокими антидетонационными свойствами (ОЧ(И.М.) около 110), широкими пределами воспламенения, хорошо перемешивается с воздухом и практически полностью сгорает в цилиндрах. В результате автомобиль на СНГ имеет в 4–5 раз меньшую токсичность в сравнении с бензиновым. При работе на СНГ полностью исключается конденсация паров топлива в цилиндрах двигателя, в результате не происходит сжижения картерной смазки. Образование нагара крайне незначительно. К недостаткам СНГ следует отнести высокую их летучесть и большую взрывоопасность.

В связи с удорожанием нефти и ограничением применения ТЭС в последние годы во многих странах мира наметилась тенденция к возрастающему использованию кислородсодержащих соединений в товарных высокооктановых автобензинах. Среди них достаточно широкое применение находят метиловый (МС), этиловый (ЭС) и третбутиловый (ТБС) спирты, и особенно метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), обладающие (табл. 11.8) высокими октановыми числами, низкими температурами кипения, что позволяет повысить ОЧ головных фракций и тем самым улучшить коэффициент распределения ДС, а также достаточно высокой теплотой сгорания. Из спиртов наиболее широкими сырьевыми ресурсами обладает метанол. Его можно производить из газа, угля, древесины, биомассы и различного рода отходов. Безводный метанол хорошо смешивается с бензином в любых соотношениях, однако малейшее попадание воды вызывает расслаивание смеси. У метанола ниже теплота сгорания, чем у бензина, он более токсичен. Тем не менее метанол рассматривают как топливо будущего. Ведутся также исследования по непрямому использованию метанола в качестве моторных топлив. Так, разработаны процессы получения бензина из метанола на цеолитах типа ZSM.

Характеристика кислородсодержащих соединений и высокооктановых бензинов (Б)

Показатель	МС	ЭС	ТБС	МТБЭ	Б
ОЧ (И.М.)	114	1111	113	120	90+98
ОЧС	130	120	108	115	-
Плотность, кг/м ³	796	784	791	746	720+780
Температура кипения, °С	65	78	83	55	20+200
Теплота сгорания, МДж/кг	19,95	27,72	32,77	35,16	42,7
Теплота испарения, Дж/кг	1156	913	599	322	180
Давление насыщенных паров, кПа	35	16	14	61	75

Среди кислородсодержащих высокооктановых компонентов наиболее перспективными и ныне широко применяемыми оксигенатами в составе зарубежных автобензинов являются эфиры. Обладая высокими антидетонационными свойствами, они хорошо смешиваются с бензинами, практически не вызывают коррозии и не требуют переделок в системах питания автомобилей. Они имеют меньшую плотность, соизмеримую с углеводородами теплоту испарения, преимущественно повышают детонационную стойкость головных фракций автобензинов.

Среди эфиров по ресурсам производства наиболее перспективным является метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). На основании положительных государственных испытаний в России разрешено производство и применение автобензинов с содержанием МТБЭ до 11% масс. Установки по производству МТБЭ построены на ряде НПЗ в составе комбинированных установок Г-43-107 на базе газов каталитического крекинга. Добавление МТБЭ в бензины снижает содержание оксида углерода, углеводородов и полициклических ароматических соединений в выхлопных газах автомобилей. Некоторым недостатком МТБЭ является его повышенное давление насыщенных паров, что иногда препятствует его применению в летний период в связи с требованиями по испаряемости (табл. 11.9).

По антидетонационным свойствам МТБЭ уступает этилтретбутиловому эфиру (ЭТБЭ), а по экологическому воздействию – ЭТБЭ и третамилметилловому эфиру (ТАМЭ). Проблема производства ЭТБЭ связана с ресурсами этанола, что дороже метанола.

**Характеристика простых эфиров C₅-C₈, пригодных
в качестве компонентов бензинов**

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	ТАМЭ
Плотность при 20°С, кг/м ³	746	746	775
ИОЧ	120	120	110
МОЧ	100	104	94
Дорожное октановое число	110	112	102
Температура кипения, °С	55	73	86
Содержание кислорода, % масс.	18,2	15,7	15,7
Давление насыщенных паров, кПа	41,4-61,2	21,7-34,5	6,9-13,8

ТАМЭ можно получать на базе продуктов каталитического крекинга по технологии синтеза МТБЭ. Во фракции C₅ содержится около 20–30% изоамиленов. Введение ТАМЭ в бензин способствует выполнению требований по испаряемости товарных автобензинов.

11.7. Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России

Общей современной тенденцией в структуре использования нефти в мировой экономике является снижение доли ее потребления в электро- и теплоэнергетике в качестве котельно-печного топлива и увеличение – в качестве транспортного моторного топлива и нефтехимического сырья. Ниже приведена структура использования нефти в мировой экономике, % масс.

	1980 г.	2000 г.
<i>Транспорт, в т. ч.</i>	<i>38,6</i>	<i>52</i>
<i>автомобильный</i>	<i>27,8</i>	<i>40</i>
<i>Электро- и теплоэнергетика</i>		
<i>(котельно-печное топливо)</i>	<i>51,5</i>	<i>35</i>
<i>Нефтехимия</i>	<i>5,2</i>	<i>8,0</i>
<i>Неэнергетическое использование</i>		
<i>(масла, битум, парафины, кокс и др.)</i>	<i>4,7</i>	<i>5,0</i>

Эти изменения в структуре потребления нефти обусловлены опережающим развитием за последние годы транспортных средств с двигателями внутреннего сгорания по сравнению с развитием энергетики, то есть превышением темпов моторизации по сравнению с темпами электрификации.

В настоящее время на долю нефтехимии приходится относительно небольшое количество – около 8 % масс. потребляемой нефти. В различных странах эта доля колеблется в пределах 2–10 %. Вполне вероятно, что к концу XXI в. нефтехимия станет почти единственным направлением применения нефти.

Объемы переработки нефти в мире за последние годы изменялись почти пропорционально темпам ее добычи. В период «нефтяного бума» (1960–70-е гг.) при наличии дешевой ближневосточной и латиноамериканской нефти число и суммарные мощности НПЗ в мире увеличивались исключительно быстрыми темпами. При этом на НПЗ развитых стран (за исключением США), а также стран Латинской Америки, Ближнего и Среднего Востока и Африки преимущественное распространение получили схемы с неглубокой и умеренной глубиной переработки нефти. В США вследствие традиционно высокого уровня потребления моторных топлив и наличия дешевых ресурсов природного газа и угля осуществлялась глубокая переработка нефти.

Качественный и количественный скачок в тенденциях развития мировой нефтепереработки произошел на рубеже 1970–80-х гг., когда резкое повышение цен на нефть привело к сокращению ее добычи и потребления в качестве котельно-печного топлива и тем самым переориентации на углубленную и глубокую переработку нефти. После 1979 г. объемы переработки нефти, суммарные мощности, а также число НПЗ постепенно уменьшались. При этом преимущественно закрывались маломощные менее рентабельные НПЗ. Естественно, это привело к некоторому росту удельной мощности НПЗ. Снижение объемов нефтедобычи привело к появлению избытка мощностей НПЗ, преимущественно по процессам прямой перегонки нефти, которые подвергались реконструкции под другие вторичные процессы. Однако вопреки пессимистическим прогнозам объемы добычи и переработки нефти в мире к концу истекшего века вновь несколько увеличились и достигли уровня 1979 г. – 3,2–3,3 млрд т/год.

Таблица 11.10

Технологическая структура мощностей переработки нефти в мире за 2001 г.

Мощность процессов	Мир в целом	Россия	США	Западная Европа	Япония
Первичной переработки нефти, млн т/год	4059,6	273,1	831,0	739,6	244,8
Углубляющих переработку нефти, % к мощности первичной переработки	40,7	20,1	71,7	42,7	29,3
каталитического крекинга	17,9	5,9	35,9	15,7	17,1
гидрокрекинга	5,6	0,4	9,3	6,3	3,5
термокрекинга+висбрекинга	3,3	5,3	0,4	12,3	-
коксования	5,5	1,9	14,7	2,6	2,1
производства битума	2,7	3,7	3,7	3,0	2,9
масел	1,0	1,5	1,1	1,0	0,9
прочих	2,7	1,4	6,6	1,8	2,8
Повышающих качество продукции, % к мощности первичной переработки	45,0	36,36	75,0	60,0	88,6
риформинга	11,8	11,3	18,6	12,6	12,9
гидроочистки бензиновых фракций (без риформинга)	4,4	-	4,6	10,7	3,3
дистиллятов	20,9	24,5	38,5	27,1	48,2
остатков и тяжелого газойля	4,4	0	4,1	5,7	23,1
алкилирования	1,9	0,1	5,8	1,3	0,7
изомеризации	1,3	0,4	2,7	2,2	0,3
производства МТБЭ	0,3	0,06	0,7	0,4	0,1
Всех вторичных (K _p), % к мощности первичной переработки	85,7	56,46	146,7	102,74	117,9

В таблице 11.10 приведена технологическая структура мощностей мировой нефтепереработки за 2001 г.

По суммарным мощностям НПЗ и объемам переработки нефти (табл. 11.5) ведущее место принадлежит США, которые по этим показателям превосходят вместе взятые страны Западной Европы и Японию.

Сверхглубокая степень переработки нефти, ярко выраженный «бензиновый» профиль НПЗ США достигается широким использованием вторичных процессов, таких, как каталитический крекинг (~36 %), каталитический риформинг (~19 %), гидроочистка и гидрообессеривание (~47%), гидрокрекинг (9,3%), коксование, алкилирование, изомеризация и др. Наиболее массовый продукт НПЗ США – автобензин (42 % на нефть). Соотношение бензин:дизельное топливо составляет 2:1. Котельное топливо вырабатывается в минимальных количествах – 8 % на нефть. Глубокая (~93 %) степень переработки нефти в США обусловлена применением прежде всего каталитического крекинга вакуумного газойля и мазутов, гидрокрекинга и коксования. По мощностям этих процессов США существенно опережают другие страны мира.

Из промышленно развитых стран наиболее крупные мощности НПЗ имеют: в Западной Европе – Италия, Франция, Германия и Великобритания; в Азии – Япония и Китай. НПЗ развитых стран Западной Европы и Японии характеризуются меньшей, чем у США, глубиной переработки нефти, что обуславливается необходимостью по климатическим условиям производства большого количества печного топлива.

Соотношение бензин:дизельное топливо на НПЗ Западной Европы в пользу дизельного топлива, поскольку в этих странах осуществляется интенсивная дизелизация автомобильного транспорта. По насыщенности НПЗ вторичными процессами, прежде всего углубляющими переработку нефти, западно-европейские страны значительно уступают США. Доля углубляющих нефтепереработку процессов (каталитический крекинг, термический крекинг, гидрокрекинг и алкилирование) на НПЗ США и Западной Европы составляет соответственно 72 и 43%.

Для увеличения выхода моторных топлив в Западной Европе реализуется программа широкого наращивания мощностей процессов глубокой переработки нефти, прежде всего установок каталитического крекинга, а также гидрокрекинга и коксования. Поскольку в США действующих мощностей каталитического крекинга достаточно для удовлетворения спроса на бензин, его строительство в последние годы замедлилось, зато наращиваются мощности по производству дизельного топлива, особенно гидрокрекинга.

В странах-экспортерах нефти наиболее крупными мощностями НПЗ обладают Саудовская Аравия, Мексика, Бразилия, Венесуэла и

Иран. Характерная особенность нефтепереработки в этих странах – низкая глубина переработки нефти (выход светлых около 45 %) и соответственно малая насыщенность НПЗ вторичными процессами. Однако в последние годы и среди них наметилась тенденция к углублению нефтепереработки. Так, доля каталитического крекинга на НПЗ Бразилии и Венесуэлы к 1994 г. достигла соответственно 27 и 20 %.

НПЗ бывшего СССР, построенные до 1950 г., были ориентированы на достаточно высокую глубину переработки нефти. В 1960 – 70-х гг. в условиях наращивания добычи относительно дешевой нефти в Урало-Поволжье и Западной Сибири осуществлялось строительство новых НПЗ преимущественно по схемам неглубокой и частично углубленной переработки нефти, особенно в Европейской части страны. Развитие отечественной нефтепереработки шло как количественно, то есть путем строительства новых мощностей, так и качественно – за счет строительства преимущественно высокопроизводительных и комбинированных процессов и интенсификации действующих установок. Причем развитие отрасли шло при ухудшающемся качестве нефтей (так, в 1980 г. доля сернистых и высокосернистых нефтей достигла ~84 %) и неуклонно возрастающих требованиях к качеству выпускаемых нефтепродуктов.

В последние годы до распада Советского Союза правительство СССР основное внимание уделяло строительству новых высокоэффективных НПЗ последнего поколения в союзных республиках: Литве (Мажейкяйский, 1984 г. пуска мощностью 13,3 млн т); Казахстане (Чимкентский, 1984 г. пуска мощностью 6,6 млн т, Павлодарский, 1978 г. пуска мощностью 8,3 млн т); Туркмении (Чарджоуский, 1989 г. пуска мощностью 6,5 млн т) на базе комбинированных установок ЛК-бу, КТ-1 и др. России от бывшего СССР достались 26 морально и физически стареющих НПЗ. Из них 8 было пущено в эксплуатацию до второй мировой войны, 5 – построены до 1950 г., еще 9 – до 1960 г. Таким образом, 23 из 26 НПЗ эксплуатируются более 40–70 лет и, естественно, требуют обновления оборудования и технологии (табл. 11.11). Разумеется, российским НПЗ необходимы срочная реконструкция, существенное увеличение мощностей каталитических процессов, повышающих глубину переработки нефти и качество выпускаемых нефтепродуктов.

Наиболее массовым нефтепродуктом в стране все еще остается котельное топливо (~30 %). Вторым по объему выпуска нефтепродуктов является дизельное топливо (~25,6%). Объем производства

Проектная характеристика НПЗ России

НПЗ	Наличие (+) вторичных процессов переработки									
	Год пуска	Мощность млн т	КК	ТК	ГК	ЗК	КР	ГО	БМ	ММ
Ново-Ярославский	1927	16,1	+	+	-	-	+	+	+	+
Ухтинский	1933	5,8	-	+	-	-	+	-	+	+
Саратовский	1934	10,1	-	+	-	-	+	+	+	-
Орский	1935	7,2	-	-	-	-	+	-	+	+
Хабаровский	1936	4,3	-	+	-	-	+	-	+	-
Московский	1938	12,0	+	-	-	-	+	+	+	-
Уфимский	1938	11,5	+	+	-	-	+	+	+	-
Грозненский	1940	20,2	+	+	-	-	+	+	-	-
Комсомольский	1942	5,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Куйбышевский	1943	7,4	+	+	-	-	+	+	-	-
Ново-Куйбышевский	1946	17,0	+	+	-	+	+	+	+	+
Краснодарский	1948	2,7	-	+	-	-	+	-	+	+
Туапсинский	1949	2,2	-	-	-	-	+	-	-	-
Ново-Уфимский	1951	17,4	+	+	-	+	+	+	+	+
Салаватский	1952	11,5	+	+	-	-	+	+	-	-
Омский	1955	26,8	+	+	+	+	+	+	+	+
Ангарский	1955	23,1	+	+	-	+	+	+	+	+
Кстово	1956	22,0	-	-	-	-	+	+	+	+
Волгоградский	1957	9,0	-	+	-	+	+	+	+	+
Уфанефтехим	1957	12,0	+	+	+	-	+	+	+	+
Пермский	1958	13,5	+	+	-	+	+	+	+	+
Сызранский	1959	10,8	+	+	-	-	+	+	+	+
Рязанский	1960	17,2	+	+	-	-	+	+	+	-
Киришский	1966	20,2	-	-	-	-	+	+	-	-
Нижнекамский	1980	7,8	-	-	-	-	-	-	+	-
Ачинский	1981	7,0	-	-	-	-	-	+	+	-

Примечание: КК – каталитический крекинг, ТК – термический крекинг, ГК – гидрокрекинг, ЗК – замедленное коксование, КР – каталитический риформинг, ГО – гидроочистка, БМ и ММ – битумные и масляные производства соответственно.

бензинов (~14,3%) ниже, чем дизельного топлива (соотношение бензин:дизельное топливо составляет ~1:1,8). Глубина переработки нефти за последнее десятилетие практически не изменилась и застыла на уровне 65%.

Из анализа приведенных в табл. 11.11 данных и сопоставлении их с данными табл. 11.5 можно констатировать, что по оснащенности вторичными процессами, прежде всего углубляющими нефтепереработку, НПЗ страны значительно отстают от развитых стран мира. Так, суммарная доля углубляющих нефтепереработку процессов коксования, каталитического и гидрокрекинга в нефтепереработке России составляет всего 14,7 %, то есть в ~ 4 раза ниже, чем на НПЗ США. Надо еще отметить, что более половины из установок прямой перегонки нефти не оснащены блоком вакуумной перегонки мазута. В составе отечественных НПЗ нет ни одного внедренного процесса по каталитической переработке гудронов в моторные топлива. Эксплуатируемые на двух НПЗ установки гидрокрекинга приспособлены лишь для переработки вакуумных газойлей.

На отечественных НПЗ более менее благополучно положение с оснащенностью процессами облагораживания топливных фракций нефти, такими, как каталитический риформинг и гидроочистка, что позволяет обеспечить выпуск удовлетворительно качественных нефтепродуктов.

Однако несмотря на заметное повышение качества нефтепродуктов надо отметить, в настоящее время мы уступаем лучшим мировым достижениям по качеству ряда нефтепродуктов и продукции нефтехимии, а также по таким важнейшим технико-экономическим показателям процессов, как металлоемкость, энергозатраты, занимаемая площадь, по уровню автоматизации производства, численности персонала и др. Причем даже разработанные и внедренные в последние годы высокопроизводительные процессы и каталитические системы существенно уступают по этим показателям лучшим зарубежным аналогам. Неудовлетворительно обстоит дело на НПЗ и в отношении отбора светлых нефтепродуктов от потенциала, что приводит к значительному недобору дизельных фракций на атмосферных колоннах. Отечественные катализаторы значительно уступают зарубежным аналогам по активности, стабильности, селективности и другим показателям.

В последние годы в переработку стали широко вовлекать газовые конденсаты. Основные его запасы находятся в районах Западной Сибири, Европейского Севера и Прикаспийской низменности. В районах добычи выделенный газовый конденсат подвергается стабилизации, при этом из него удаляются фракции $C_1 - C_4$ и частично C_5 . Образующийся стабильный газовый конденсат содержит в основном (85 %) бензиновые и дизельные фракции (до 360 °С). Себестоимость добычи газоконденсата в 2 – 4 раза ниже себестоимости добычи нефти, а при квалифицированном ведении процесса продукты его переработки оказываются примерно в 1,5 раза экономичнее нефтепродуктов. Газовые конденсаты по сравнению с традиционными нефтями имеют еще то преимущество, что их переработка позволяет без значительных капитальных затрат существенно повысить глубину переработки нефти и выход моторных топливных фракций от исходного сырья. Основной способ получения топлив заключается в прямой перегонке газового конденсата на отдельные бензиновые и дизельные фракции.

В большинстве случаев бензиновые фракции обладают низкими октановыми числами и подвергаются дополнительному облагораживанию. Керосиновые и дизельные фракции газового конденсата Западной Сибири в основном соответствуют требованиям ГОСТа на товарную продукцию, а в случае получения зимних и арктических сортов топлива их подвергают процессу депарафинизации.

В некоторых случаях из газовых конденсатов Сибири и Дальнего Востока по простейшей технологии получают непосредственно на промыслах дизельное топливо, что крайне важно для обеспечения потребности в нем в труднодоступных отдаленных районах страны. Основная трудность при переработке газового конденсата, добываемого в районах Западной Сибири и Европейского Севера, заключается в обеспечении стабильности его поставок на НПЗ из-за удаленности промыслов от транспортных магистралей. Сложные проблемы возникают при переработке газовых конденсатов и легких нефтей Прикаспийской низменности (Оренбургская, Уральская, Гурьевская и Астраханская области). Характерная особенность химического состава газовых конденсатов – это наличие в них аномально высоких концентраций меркаптановой серы – в пределах 0,1–0,7 % масс. при содержании общей серы до 1,5 %. Этот показатель позво-

ляет выделить сернистые газовые конденсаты и сопутствующие им легкие нефти в особый класс меркаптансодержащего нефтяного сырья, которое недопустимо, однако, смешивать с традиционными нефтями. Ожидаемый объем поставки на НПЗ таких видов сырья (карачаганакский и оренбургский газоконденсаты, жанажольские и тенгизские легкие нефти) до 2000 г. составил около 25 млн т/год. Меркаптансодержащие виды нефтяного сырья требуют более тщательной подготовки на установках их обессоливания и разработки специального комплекса мероприятий для защиты оборудования технологических установок от коррозии. Вследствие высокого содержания в бензинах, керосинах и дизельных фракциях как меркаптановой, так и общей серы они должны подвергаться гидроочистке или демеркаптанизации процессами типа «Мерокс», основанными на экстракции меркаптанов щелочью и последующей регенерации меркаптидсодержащих щелочных растворов.

Одной из острейших на НПЗ России является проблема быстрого обновления и модернизации устаревшего оборудования, машин и отдельных процессов с доведением их до современного мирового уровня. Необходимы новые технологии и новая техника, замена физически и морально устаревших технологических процессов на более совершенные в техническом и более чистые в экологическом отношении безотходные процессы глубокой и комплексной переработки нефтяного сырья.

Исходя из изложенного выше, с учетом ключевых проблем отечественной нефтепереработки на перспективу можно сформулировать следующие основные задачи:

- существенное углубление переработки нефти на основе внедрения малоотходных технологических процессов производства высококачественных экологически чистых моторных топлив из тяжелых нефтяных остатков как наиболее эффективного средства сокращения ее расхода;

- дальнейшее повышение и оптимизация качества нефтепродуктов;
- дальнейшее повышение эффективности технологических процессов и НПЗ за счет технического перевооружения производств, совершенствования технологических схем, разработки и внедрения высокоинтенсивных ресурсо- и энергосберегающих технологий, активных и селективных катализаторов;

- опережающее развитие производства сырьевой базы и продукции нефтехимии;

– освоение технологии и увеличение объема переработки газовых конденсатов, природных газов и других альтернативных источников углеводородного сырья и моторных топлив.

Развитие отрасли будет реализовываться на основе укрупнения единичных мощностей энерготехнологического комбинирования процессов и комплексной автоматизации с применением ЭВМ с обеспечением требуемой экологической безопасности производств. Эти направления являются генеральной линией технической политики нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности в стране.

Вопросы

1. Дайте определение, краткую характеристику НПЗ и его классификацию по ассортименту выпускаемых нефтепродуктов.
2. Что характеризует такой показатель НПЗ, как глубина переработки нефти (ГПН)? Дайте классификацию НПЗ по признаку ГПН.
3. Какие технологические процессы входят или могут входить в состав НПЗ различной глубины переработки нефти?
4. Перечислите этапы проектирования НПЗ и их задачи.
5. Какие основные экономические и технологические принципы используются при проектировании современных НПЗ?
6. Перечислите типовые модели современных отечественных комбинированных установок переработки нефти и их технологический состав.
7. Приведите и проанализируйте поточные схемы НПЗ: а) неглубокой; б) углубленной; в) глубокой; г) безостаточной переработки нефти.
8. Сопоставьте различные технологические варианты переработки вакуумного (глубоковакуумного) газойля и укажите их достоинства и недостатки.
9. Приведите схему нетопливной переработки гудронов.
10. Рассмотрите и проанализируйте технологические варианты переработки гудрона после его деасфальтизации.
11. Перечислите технологические процессы НПЗ:
а) повышающие качество нефтепродуктов; б) углубляющие нефтепереработку.

12. Обоснуйте объективную необходимость глубокой переработки нефти для отечественной нефтепереработки.

13. Приведите углерод-водородный баланс для нефтяных остатков и моторных топлив.

14. Дайте классификацию загрязнителей природы и назовите источники загрязнителей атмосферы, гидро- и литосферы.

15. Укажите основные направления экологизации химико-технологических процессов.

16. Как влияет на экологическую безопасность глубокая переработки нефти? .

17. Укажите масштабы и динамику мирового потребления моторных топлив и основные направления решения проблемы их дефицита.

18. Укажите основные мировые тенденции в производстве автобензинов.

19. Каково влияние на экономику производства высокооктановых бензинов отказ от их этилирования?

20. Сопоставьте примерный компонентный состав отечественных и зарубежных автобензинов и укажите характерные их особенности.

21. Объясните, мощности каких технологических процессов не хватает на отечественных НПЗ для производства высокооктановых бензинов с ограниченным содержанием ароматов?

22. Укажите основные мировые тенденции в производстве дизельных топлив.

23. Перечислите и кратко охарактеризуйте технологические способы и процессы производства низкосажающих дизельных топлив.

24. Как повлияет на экономику и экологическую безопасность требования по организации производства дизельных топлив с содержанием серы менее 0,05 % масс.?

25. Назовите источники для производства альтернативных моторных топлив и укажите перспективы реализации.

26. Проанализируйте химмотологические свойства и перспективы расширения потребления природного газа в качестве моторного топлива.

27. Каковы достоинства, недостатки, перспективы и тенденции мирового потребления кислородсодержащих соединений в качестве моторного топлива?

28. Каковы современная структура и перспективы использования нефти в мировой экономике?

29. Укажите основные тенденции развития мировой нефтеперерабатывающей промышленности.

30. Приведите статистические данные по распределению мощности НПЗ по странам мира за 2000 год.

31. Дайте краткую характеристику нефтепереработке США и других развитых капиталистических стран по глубине переработки нефти, насыщенности НПЗ вторичными процессами и структуре выпуска нефтепродуктов.

32. Приведите основные показатели нефтепереработки России за последние годы.

33. Каковы наиболее актуальные проблемы отечественной нефтепереработки?

34. Каково Ваше личное мнение относительно:

– экспорта нефти и газа в больших объемах в страны ближнего и дальнего зарубежья?

– преимущественного использования нефти в качестве котельного топлива?

– перевода электроэнергетики на газовое топливо?

– развития ядерной энергетики?

– строительства современных высокопроизводительных комбинированных производств взамен реконструкции физически и морально устаревших процессов?

– путей повышения конкурентоспособности отечественной нефтепереработки?

– экологизации технологических процессов и НПЗ?

Рекомендуемая литература

1. *Гуревич И.Л.* Технология переработки нефти и газа: Ч.1. М.: Химия, 1972. 360 с.
2. *Смидович Е.В.* Технология переработки нефти и газа: Ч.2. М.: Химия, 1980. 328 с.
3. *Черножуков Н.И.* Технология переработки нефти и газа: Ч.3. М.: Химия, 1978. 424 с.
4. *Справочник нефтепереработчика* / Под ред. Г.А. Ластовкина, Б.Д.Радченко, М.Г.Рудина. М.: Химия, 1986. 648 с.
5. *Химия нефти и газа* / Под ред. В.А.Проскуракова, А.Б.Дробкина. Л.: Химия, 1989. 424 с.
6. *Магарил Р.З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия, 1985. 285 с.
7. *Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашхи В.Л.* Химмотология. М.: Химия, 1986. 368 с.
8. *Жоров Ю.М.* Термодинамика химических процессов: Справочник. М.: Химия, 1985. 464 с.
9. *Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа* / Под ред. Б.И. Бондаренко. М.: Химия, 1983. 128 с.
10. *Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах* / Под ред. С.А.Хаджиева. М.: Химия, 1982. 280 с.
11. *Химическая технология твердых горючих ископаемых* / Под ред. Г.Н.Макарова и Г.Д.Харламповича. М.: Химия, 1986. 496 с.
12. *Александров И.А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М.: Химия, 1981. 352 с.
13. *Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н.* Каталитический риформинг бензинов. Л.: Химия, 1985. 225 с.
14. *Радченко Б.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р.* Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 304 с.
15. *Промышленные установки каталитического риформинга* / Под ред. Г.А.Ластовкина. Л.: Химия, 1984. 232 с.
16. *Левинтер М.Е., Ахметов С.А.* Глубокая переработка нефти. М.: Химия, 1992. 224 с.
17. *Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смоль Ф.В.* Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989. 272 с.
18. *Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Фасхутдинов Р.А., Волошин Н.Д., Золотарев П.А.* Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия, 1987. 352 с.

19. *Гейтс Б., Кейтцир Дж., Шуйт Г.* Химия каталитических процессов. М.: Мир, 1981. 551 с.
20. *Войцеховский Б.В., Корма А.* Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика / Под ред. Н.С.Печуро. М.: Химия, 1990. 152 с.
21. *Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение* / Под ред. В.М.Школьников. М.: Техинформ, 1999. 596 с.
22. *Капустин В.М., Кулес С.Г., Бертолусини Р.Г.* Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. М.: Химия, 1995. 304 с.
23. *Мановян А.К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1999. 568 с.
24. *Сафиева Р.З.* Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.
25. *Камнева А.И., Платонов В.В.* Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 288 с.
26. *Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю.* Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 1986. 352 с.
27. *Гуреев А.А., Азев В.С.* Автомобильные бензины. Свойства и применение. М.: Нефть и газ, 1996. 444 с.
28. *Бекиров Т.М.* Первичная переработка природных газов. М.: Химия, 1987. 256 с.
29. *Тронов В.П.* Промысловая подготовка нефти. М.: ФЭН, 2000. 415 с.
30. *Касперович А.Г., Новопашин В.Ф., Магарил Р.З., Пестов А.К.* Промысловая подготовка и переработка газоконденсатов. Тюмень, 2001. 80 с.
31. *Грудников И.Б.* Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983. 192 с.
32. *Гюльмисарян Т.Г., Гилязетдинов Л.М.* Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1975. 160 с.
33. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа. М.: Нефть и газ, 1998. 373 с.
34. *Фукс И.Г., Матищев В.А.* Иллюстрированные очерки по истории российского нефтегазового дела. Ч. I, II, III. М.: Нефть и газ, 2001-2002.
35. *Абросимов А.А.* Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 608 с.
36. *Каминский Э.Ф. Хавкин В.А.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
37. *Абызгильдин А.Ю., Руднев Н.А. Гуреев А.А., Абызгильдин Ю.М.* Графические модели процессов переработки нефти и газа. М.: Химия, 2001. 120 с.

Учебное издание

САФА АХМЕТОВИЧ АХМЕТОВ

ТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие для вузов

Редактор: *Е.Р.Малая*

Корректоры: *Н.В.Милицкая, Л.Д.Петрова*

Компьютерная верстка: *Г.Ш.Самигуллина*

Лицензия ИД № 05001 от 07 июня 2001 г.

Подписано в печать с оригинал-макета 05.09.02.

Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Усл.печ.л. 39,06.

Уч.-изд.л. 39,96

Тираж 5000 экз. Тип. зак. № 1908

Издательство «Гилем».

450077, г.Уфа, Кирова, 15.

Тел.: (3472) 23-05-93, 23-40-60, 22-36-82



Отпечатано с готовых диапозитивов
на Уфимском полиграфкомбинате
450001, г.Уфа, пр. Октября, 2