

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тамбовский государственный технический университет»

А. И. ЛЕОНТЬЕВА, К. В. БРЯНКИН, В. С. ОРЕХОВ,
И. В. ЗАРАПИНА, А. Ю. ОСЕТРОВ

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

*Утверждено Учёным советом университета в качестве
учебного пособия для студентов 3 и 4 курса дневного
и заочного отделений, обучающихся по направлению
18.03.01 «Химическая технология»*

*Учебное электронное издание
комплексного распространения*



Тамбов
Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
2016

УДК 665.62(075.8)

ББК Л540я73

Л47

Рецензенты:

Доктор технических наук, доцент, заведующий лабораторией
использования смазочных материалов и
отработанных нефтепродуктов ФГБНУ «ВНИИТиН»
В. В. Остриков

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
«Техника и технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
А. Г. Ткачёв

Леонтьева, А. И.

Л47 Процессы переработки органических соединений природного происхождения [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. И. Леонтьева, К. В. Брянкин, В. С. Орехов, И. В. Зарапина, А. Ю. Осетров. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2016. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Системные требования : ПК не ниже класса Pentium II ; CD-ROM-дисковод 21,4 Mb RAM ; Windows 95/98/XP ; мышь. – Загл. с экрана. – ISBN 978-5-8265-1525-9.

Изложены достижения в изучении физико-химического состава нефти и представления об основных существующих и перспективных технологических процессах нефтепереработки.

Предназначено для студентов 3 и 4 курсов дневного и заочного отделений, обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

УДК 665.62(075.8)

ББК Л540я73

Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.
Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.

ISBN 978-5-8265-1525-9

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВПО «ТГТУ»), 2016

Предлагаемое учебное пособие предназначено, прежде всего, для студентов третьего и четвёртого курсов дневного и заочного отделений, обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология». Для студентов третьего курса пособие будет полезно при освоении таких дисциплин, как «Нефтехимия» и «Введение в теорию и расчёты химических и нефтехимических реакторов». На четвёртом курсе предлагаемый материал может быть использован при изучении предмета «Введение в химию и технологию синтетического жидкого топлива и газа». Данное учебное пособие поможет сформировать у студентов следующие профессиональные компетенции:

ПК-2: способность использовать знания о современной физической картине мира, пространственно-временных закономерностях, строении вещества для понимания окружающего мира и явлений природы;

ПК-3: способность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире;

ПК-11: способность обосновывать принятие конкретного технического решения при разработке технологических процессов; выбирать технические средства и технологии с учётом экологических последствий их применения;

ПК-23: способность использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности.

Настоящее пособие, кроме химии нефти в традиционном понимании этого предмета, включает химию основных процессов их переработки. Оно может быть использовано студентами других направлений, в учебной программе которых предусмотрен подобный курс, а также магистрантами и аспирантами.

Данное пособие может служить не только основой для самостоятельной работы, но его также целесообразно использовать при выполнении лабораторных работ, решении практических задач, подготовке к сдаче коллоквиумов, зачёта или экзамена.

Авторы будут признательны за критические замечания и пожелания, направленные на улучшение пособия.

Нефть – это природная горючая жидкость, состоящая в основном из сложной смеси углеводородов различной молярной массы и ряда других химических соединений. В её составе около 425 углеводородов и 320 гетероорганических соединений. На протяжении долгого времени она является важнейшим и необходимым полезным ископаемым для человечества. По химическому составу и происхождению нефть близка к природным горючим газам. Эти ископаемые объединяют под общим названием петролиты, которые относят к ещё более обширной группе так называемых каустобиолитов – горючих минералов биогенного происхождения, включающих также другие ископаемые топлива.

1.1. РЕСУРСЫ И МЕСТОРОЖДЕНИЯ НЕФТИ

Нефть обнаруживается вместе с газообразными углеводородами на глубинах от десятков метров до 5...6 км. Однако на глубинах свыше 4,5...5,0 км преобладают газовые и газоконденсатные залежи с незначительным количеством лёгких фракций. Максимальное число залежей нефти располагается на глубине 1...3 км. На малых глубинах и при естественных выходах на земную поверхность нефть преобразуется в густую мальту, полутвёрдый асфальт и другие образования, например битумы.

Образование нефти – очень медленный процесс, протекающий в течение миллионов лет под воздействием повышенной температуры (100...250 °С), повышенного давления (50...200 атм) и биохимической деятельности микроорганизмов.

Мировые разведанные запасы нефти оцениваются в 90...95 млрд. т, прогнозируемые ресурсы составляют 250...270 млрд. т. Наиболее крупные нефтяные месторождения сосредоточены в Саудовской Аравии, Кувейте, Ираке, Венесуэле, Алжире, Иране, Ливии и США. В Российской Федерации наиболее крупными и известными месторождениями являются: Самотлорское, Усть-Балыкское, Сургутское и Северо-Советское в Западной Сибири, Ромашкинское, Арланское, Туймазинское в Волго-Уральском нефтегазоносном районе, Усинское в Республике Коми. На Западно-Сибирский регион приходится 71% добычи нефти, на Волго-Уральский регион – 23%.

В настоящее время нефть и газ являются основными источниками энергии в большинстве стран мира. В России топливно-энергетический комплекс является одной из основ экономики. В частности, нефть является главной статьёй российского экспорта, составляя, по данным за 2009 г., 33% экспорта в денежном выражении, а вместе с нефтепродуктами – 49%.

В 2011 г. добыча нефти в Российской Федерации составила около 511 млн. т. Продукты переработки нефти применяют практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т.д. Из нефти вырабатывают разнообразные химические материалы, такие как пластмассы, синтетические волокна, каучуки, лаки, краски, дорожные и строительные битумы, моющие средства и многие другие. Таким образом, нефть на сегодняшний день является незаменимым природным объектом.

1.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Консистенция нефти варьируется от жидкой маслянистой до густой смолообразной. Цвет нефти, как правило, тёмно-коричневый или чёрный, часто с зеленоватым или зеленовато-чёрным отливом. Большинство нефтей легче воды и обладает специфическим запахом, который меняется от лёгкого приятного до тяжёлого неприятного. Цвет и запах нефти в значительной степени обусловлены присутствием азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов, которые концентрируются в смазочном масле и нефтяном остатке. В воде нефть не растворяется, поскольку она легче воды, то образует на водной поверхности растекающиеся до мономолекулярного слоя пятна, а при интенсивном перемешивании образует стойкие, медленно расслаивающиеся эмульсии.

Так как нефть представляет сложную смесь индивидуальных углеводородов, то она не имеет определённых физических констант, таких как температура кипения, температура кристаллизации и др. Нефть характеризуется не температурой кипения, а температурой начала кипения жидких углеводородов (обычно выше 28 °С) и фракционным составом – выходом отдельных фракций, перегоняющихся сначала при атмосферном давлении, а затем под вакуумом в определённых температурных пределах, как правило, до 450...500 °С. Температура кристаллизации нефти лежит в пределах от –60 до +30 °С. Чем больше в нефти твёрдых парафинов, тем выше температура её застывания. Смолистые вещества оказывают противоположное влияние – с повышением их содержания температура застывания понижается. Нефть – легковоспламеняющаяся жидкость, её температура вспышки лежит в интервале от –35 до +121 °С. Теплота сгорания нефти очень высока и составляет 43 250...45 500 Дж/кг.

Рассмотрим важнейшие физические свойства нефти.

Средняя молярная масса нефти составляет 220...400 г/моль (реже 450...470 г/моль). Данная характеристика нефтепродуктов широко используется для расчетов аппаратуры нефтеперерабатывающих заводов, поскольку это один из важнейших показателей, позволяющий сделать заключение о составе нефтепродуктов. Наиболее распространённой эмпи-

рической формулой для определения молекулярной массы нефтепродуктов является зависимость, установленная А. Н. Воиновым:

$$M_{\text{ср}} = a + bt_{\text{ср}} + ct_{\text{ср}},$$

где a , b , c – постоянные, различные для каждого класса углеводородов; $t_{\text{ср}}$ – средняя температура кипения нефтепродукта, определяемая по соответствующим таблицам.

Плотность – величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому объёму. На практике пользуются относительной плотностью, которая представляет собой отношение плотности нефти при температуре 20 °С к плотности воды при 4 °С. Относительная плотность нефти находится в пределах 0,82...0,92 г/см³. Как исключение, встречается нефть плотностью меньше 0,77 г/см³ (дистилляты естественного фракционирования нефти), а также тяжёлые, густые асфальтоподобные нефти, плотность которых превышает 1 (остатки естественного фракционирования). Нефть, плотность которой ниже 0,83 г/см³, называется лёгкой, 0,831...0,860 г/см³ – средней, выше 0,860 г/см³ – тяжёлой.

Различия в плотности нефти связаны с количественными соотношениями углеводородов отдельных классов. Нефть с преобладанием метановых углеводородов легче нефти, обогащённой ароматическими углеводородами. Плотность смолистых веществ нефти выше 1, поэтому, чем больше их в составе нефти, тем выше её плотность. В пластовых условиях плотность нефти меньше, чем на земной поверхности, так как в пластовых условиях нефть содержит растворённые газы.

Вязкость является важнейшим свойством, характеризующим эксплуатационные свойства котельных, дизельных топлив и других нефтепродуктов. Вязкостью жидкости называется её способность оказывать сопротивление перемещению её частиц относительно друг друга под влиянием действующих на них сил. Особенно важна эта характеристика для определения качества масляных фракций, получаемых при переработке нефти, и качества стандартных смазочных масел. По значению вязкости судят о возможности распыления и перекачивания нефтепродуктов при транспортировке нефти по трубопроводам, топлив в двигателях и т.д. Среди различных групп углеводородов наименьшую вязкость имеют парафиновые, а наибольшую – нафтеновые углеводороды. Чем больше вязкость нефтяных фракций, тем больше температура их вскипания.

Различают динамическую (Па·с), кинематическую (м²/с) и относительную (удельную) вязкость нефти.

Динамическая (абсолютная) вязкость – это сопротивление, оказываемое жидкостью при перемещении относительно друг друга со скоростью 1 м/с двух её слоёв площадью 1 м² каждый, находящихся на рас-

стоянии 1 м, под действием приложенной силы в 1 Н. Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

Кинематическая вязкость равна отношению динамической вязкости к плотности жидкости при температуре определения.

При исследовании нефтей обычно определяют относительную вязкость. Относительная (удельная) вязкость выражается отношением времени вытекания определённого объёма нефтепродукта и воды из стандартного прибора (вискозиметра). Величины относительных вязкостей нефтей при различной температуре приведены в табл. 1.1.

Оптические свойства нефти также неодинаковы. Одной из качественных характеристик оптических свойств является цвет. В зависимости от состава нефти цвет меняется от чёрного и тёмно-коричневого до красноватого, жёлтого и светло-жёлтого. Углеводороды нефти бесцветны, цвет же обусловлен в основном содержанием в ней смолисто-асфальтеновых соединений – чем их больше, тем темнее нефть. Нефти при освещении не только отражают часть падающего на них света, но иногда и сами начинают светиться. Такое явление носит название люминесценции. Так, бакинская нефть, рассматриваемая при дневном свете, характеризуется синеватым свечением, а грозненская – зеленоватым.

Нефть содержит оптически активные вещества. При прохождении через них поляризованного луча, плоскость поляризации смещается (почти всегда вправо по ходу луча). Угол смещения колеблется в пределах от 0,1 градуса до нескольких градусов. Носителями оптической активности нефти служат преимущественно полициклические нафтенy. Нефть из более древних отложений менее оптически активна, нежели нефть из молодых отложений.

1.1. Относительная вязкость нефтей при различной температуре

Район	Вязкость при 20 °С	Вязкость при 50 °С
Сураханы	2,78	–
Кала	2,89	–
Биби-Эйбат	3,4	–
Доссор	–	1,64
Ишимбаево	2,33	1,54
Самарская Лука	11,3	4,25
Небит-Даг	–	2,14

На практике, чтобы быстро охарактеризовать состав нефтепродуктов, а также для контроля за качеством продуктов при их производстве, часто пользуются величиной коэффициента преломления n , которую можно рассчитать по формуле

$$n = \sin \alpha / \sin \beta,$$

где α – угол падения; β – угол преломления.

Электрические свойства нефти играют особую роль. Нефть не проводит электрический ток, поэтому для обнаружения в разрезах скважин нефтеносных пластов используют электрические методы, а нефтепродукты используются для изготовления различных изоляторов.

1.3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

Нефть является сложной многокомпонентной взаиморастворимой смесью разнообразных углеводородов с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов.

Изучая химический состав нефти, различают три его вида: фракционный, групповой химический и элементный.

Рассмотрим *фракционный состав нефти*. Группа углеводородов, выкипающая в определённых температурных границах, называется фракцией. Можно выделить следующие фракции нефти: бензиновая 40...195 °С ($C_5...C_{10}$); лигроиновая 120...235 °С ($C_8...C_{14}$); керосиновая 200...300 °С ($C_{12}...C_{18}$); газойль 280...360 °С ($C_{14}...C_{20}$)². В таблице 1.2 приведены интервалы температуры, в которых выкипают общепринятые технологические нефтяные фракции.

После отгона фракций, выкипающих до 350 °С, остаётся вязкая тёмная жидкость, называемая мазутом. Разделяют мазут на фракции только при пониженном давлении (4...6 кПа). Этот процесс называется вакуумным и позволяет получать соляровые фракции ($C_{12}...C_{20}$), дистиллятные смазочные масла, вазелин ($C_{20}...C_{50}$) и смесь твёрдых углеводородов ($C_{19}...C_{35}$). Гудрон, остающийся после отгонки из мазута масляных фракций, используют для получения остаточных масел и битума.

Групповым химическим составом нефти называют содержание в ней углеводородов определённых химических групп, характеризующихся соотношением и структурой соединения атомов углерода и водорода. Даже узкие фракции представляют собой сложные смеси гетероорганических соединений. Для технических целей достаточно знать суммарное содержание углеводородов по классам.

1.2. Фракционный состав нефти

Фракция	Температура кипения, °С	Содержание в нефти, %
Бензин	35...205	10...15
Топливо для реактивных двигателей	120...315	15...20
Дизельное топливо	180...60	15...20
Газойль	230...360	
Мазут	<350	50

Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом предложено выделять следующие типы нефти: метановые, метано-нафтеновые, нафтеновые, нафтенно-метановые, ароматические и метано-нафтенно-ароматические. Первым в смешанном типе ставится название углеводорода, который преобладает в составе нефти. Содержание основных классов углеводородов в нефти в зависимости от месторождения приведено в табл. 1.3.

Общее содержание алканов в нефти составляет 25...30%. С повышением средней молярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. В средних фракциях, перегоняющихся при 200...300 °С, их содержание обычно уже не превышает 55...61%.

1.3. Содержание основных классов углеводородов в различной нефти во фракциях, выкипающих до 300 °С, %

Месторождение	Плотность, г/см ³	Парафины	Нафтенy	Ароматические
Пермское (РФ)	0,941	8,1	6,7	15,3
Грозненское (РФ)	0,844	22,2	10,5	5,5
Сураханское (Азербайджан)	0,848	13,2	21,3	5,2
Калифорнийское (США)	0,897	9,8	14,9	5,1
Техасское (США)	0,845	26,4	9,7	6,4

Алканы нефти представлены изомерами нормального и разветвлённого строения. Так, в нефтях глубокого превращения алканы часто составляют 50% и более от содержания всех изомеров. Температура кипения жидких и температура плавления твёрдых изоалканов, как правило, ниже, чем у нормальных алканов. Нормальные алканы при низких и умеренных температурах обычно очень инертны, в том числе и по отношению к кислороду. Это способствует, например, высокой химической стабильности бензинов, содержащих нормальные алканы. Изоалканы при умеренных температурах обладают меньшей стабильностью. С повышением температуры стабильность нормальных и изоалканов постепенно понижается, причём понижение стабильности у нормальных алканов происходит сначала примерно таким же темпом, как и у изоалканов, но при температуре 250...300 °С скорость взаимодействия с окислителем у нормальных алканов резко увеличивается и становится значительно выше, чем у изоалканов с той же молярной массой. Этот факт объясняет более высокую детонационную стойкость изоалканов по сравнению с нормальными алканами.

Нефти нафтеновой природы содержат в основном углеводороды изо строения. Массовое содержание циклоалканов колеблется в пределах 25...75%. Они присутствуют во всех фракциях, и их содержание растёт по мере утяжеления фракции. По химическим свойствам и, особенно, по окислительной стабильности циклопарафины при нормальных температурах практически так же стабильны, как и нормальные алканы, а при высоких температурах (400 °С и выше) приближаются по стойкости к изоалканам, т.е. обладают большей химической стабильностью, чем нормальные алканы.

Содержание ароматических углеводородов в нефти изменяется от 15 до 50%. Они представлены в нефтях бензолом и его гомологами, а также производными би- и полициклических углеводородов. Распределение их по фракциям различно и зависит от степени ароматизированности нефти, выражающейся в её плотности. В лёгких нефтях содержание аренов с повышением температуры кипения фракции, как правило, снижается. Нефти средней плотности цикланового типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжёлых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций.

Асфальтосмолистая часть нефти не относится к определённому классу органических соединений и может составлять 1...40%. Она представляет собой смесь высокомолекулярных соединений гибридной структуры, содержащих серу, кислород, азот, некоторые металлы, например никель, ванадий, железо и т.д. Асфальтены – это твёрдые вещества чёрного цвета с молярной массой 2000...4000 г/моль. Смолы – это вязкие жидкости или

твёрдые аморфные вещества, окраска которых меняется от тёмно-коричневого до бурого цвета с молярной массой 600...1000 г/моль. Смолы легко окисляются кислородом воздуха, уплотняясь до асфальтенов. Также они легко сульфидируются, переходя в раствор серной кислоты.

Минеральные соединения железа, никеля, ванадия, остающиеся после сжигания нефти, называются зольной частью. Никель в основном концентрируется в смолах в виде порфириновых комплексов, а ванадий образует комплексы с ароматическими соединениями, входящими в состав смолистоасфальтовой части нефти.

Для правильного выбора метода переработки нефти и нефтепродуктов необходимо знать их *элементный состав*, который представляет собой содержание отдельных химических элементов, выраженное в массовых долях. Элементный состав некоторых нефтей представлен в табл. 1.4.

Основную часть нефти и нефтепродуктов составляют углерод (83...87 масс. %) и водород (12...14 масс. %). Процентное отношение массового содержания водорода к содержанию углерода $\omega(\text{H})/\omega(\text{C})$ показывает, сколько необходимо добавить водорода к сырью в процессе гидрокрекинга, чтобы получить желаемые продукты. Отношение $\omega(\text{H})/\omega(\text{C})$ в бензине равно 17...18, в нефти – 13...15, в тяжёлых фракциях – 9...12.

Во всех нефтях, наряду с углеводородами, имеется значительное количество соединений, включающих такие гетероатомы, как сера, азот и кислород. Содержание этих элементов зависит от возраста и происхождения нефти. Сера может составлять от 0,2 до 7,0%, что отвечает содержанию сернистых соединений ~ 0,2...7,0%. Кислорода в нефти содержится от 0,05 до 3,60%, а содержание азота не превышает 1,7%. Распределение гетероатомов по фракциям нефти неравномерно. Обычно большая их часть сосредоточена в тяжёлых фракциях, особенно в смолистой её части.

1.4. Элементный состав нефти различных месторождений

Месторождение	Плотность, г/см ³	C	H	S	N	O	Зола
Ухтинское (РФ)	0,897	85,30	12,46	0,88	0,14	–	0,01
Грозненское (РФ)	0,850	85,95	13,00	0,14	0,07	0,74	0,10
Сураханское (Азербайджан)	0,793	85,34	14,14	0,03	–	0,49	–
Калифорнийское (США)	0,912	84,00	12,70	0,40	1,70	1,20	–

Кислородсодержащие соединения в отечественных нефтях редко составляют больше 10%. Содержание кислорода в нефтяных фракциях возрастает с повышением их температуры кипения, причём до 90...95% кислорода приходится на смолы и асфальтены. Наиболее распространёнными кислородсодержащими соединениями нефти являются кислоты и фенолы, которые обладают кислыми свойствами и могут быть выделены из нефти или её фракций щёлочью. Их суммарное количество обычно оценивают кислотным числом (количество мг КОН, пошедшего на титрование 1 г нефтепродукта). Содержание веществ с кислыми свойствами, так же как и всех кислородсодержащих соединений, убывает с возрастом и глубиной нефтяных залежей. Имеются прямые методы определения кислорода, например, гравиметрический метод пиролиза нефтепродуктов в токе инертного газа в присутствии платинированного графита и оксида меди. При этом о содержании кислорода судят по массе выделившегося оксида углерода (IV).

Как и кислородсодержащие соединения нефти, серосодержащие неравномерно распределены по её фракциям. Обычно их содержание увеличивается с повышением температуры кипения. Однако в отличие от других гетероэлементов, содержащихся в основном в асфальтосмолистой части нефти, сера присутствует в значительных количествах в дистиллятных фракциях. В нефтях сера встречается в виде растворённой элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена, а также в виде сложных соединений, содержащих одновременно атомы серы, кислорода и азота в различных сочетаниях.

Серосодержащие соединения наиболее вредны как при переработке, так и при использовании нефтепродуктов. Они отрицательно влияют на многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов. У автомобильных бензинов снижаются приёмыстость (способность к повышению детонационной стойкости при добавлении антидетонаторов), стабильность, появляются способность к нагарообразованию и коррозионная агрессивность. Так, при сгорании сернистых соединений выделяются оксиды серы (IV) и (VI), образующие с водой агрессивные сернистую и серную кислоты. Серный ангидрид (SO_3) сильнее, чем SO_2 влияет на нагарообразование, износ и коррозию в двигателе, а также на качество масла. Наличие SO_3 в продуктах сгорания повышает точку росы, тем самым облегчается конденсация H_2SO_4 на стенках гильз цилиндров и усиливается коррозия аппаратуры. При воздействии на масло H_2SO_4 образуются смолистые продукты, образующие затем нагар, обладающий в результате повышенного содержания серы большой плотностью и абразивностью и способствующий износу двигателя.

Сернистые соединения могут вызвать временное обратимое отравление. Вместе с тем при длительном воздействии сернистых соединений

отравление зачастую бывает необратимым. Отравление сернистыми соединениями избирательно ведёт к падению активности катализатора лишь в отношении реакций ароматизации углеводородов. При этом возрастает расщепляющее действие катализатора. Снижение скорости реакции ароматизации, с одной стороны, и усиление реакций распада – с другой, вызывает нарушение селективности процесса, ослабление гидрирующей функции катализатора ведёт за собой также более быстрое закоксовывание катализатора. Наиболее чувствительны к действию сернистых соединений полиметаллические ренийсодержащие катализаторы.

Содержание азота в нефти редко превышает 1%. Оно снижается с глубиной залегания нефти. Азотистые соединения сосредоточены в высококипящих фракциях нефти, и особенно в тяжёлых остатках. Обычно азотсодержащие соединения делят на две большие группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения.

Азотистые основания сравнительно легко выделяются минеральными кислотами и поэтому наиболее изучены. Нейтральные азотистые соединения нефти представлены арилпроизводными пиррола и амидами кислот. С увеличением температуры кипения нефтяных фракций увеличивается содержание в них нейтральных азотистых соединений и падает содержание основных.

Интересным типом азотсодержащих соединений являются нефтяные порфирины. Они содержат в молекуле четыре пиррольных кольца и встречаются в виде комплексов с ванадил-ионом VO^{+2} или никелем. Порфириновые комплексы, чаще всего, присутствуют в нефти в виде мономолекулярных соединений. Эти соединения различаются алкильными заместителями. Могут встречаться порфирины, которые на периферии содержат конденсированные с пиррольными ароматические кольца. Порфириновые комплексы нефти обладают каталитической активностью. Они играют важную роль в реакциях диспропорционирования водорода в процессах генезиса нефти.

Азотсодержащие соединения являются сильнейшим ядом для катализаторов процесса гидрокрекинга. Считают, что высокомолекулярные азотистые соединения прочно адсорбируются на кислотных центрах, блокируя их и понижая тем самым расщепляющую способность.

К минеральным компонентам нефти относятся содержащиеся в нефти соли, образованные металлами и кислотами, металлические комплексы, а также коллоидно-диспергированные минеральные вещества. Элементы, входящие в состав этих веществ, часто называют микроэлементами, их содержание колеблется от 8...10%.

В состав нефти входят многие металлы, в том числе щелочные и щёлочноземельные, металлы подгруппы меди, цинка, бора, ванадия, а также типичные неметаллы. Внутримолекулярные комплексы относительно хо-

рошо изучены на примере порфириновых комплексов ванадила и никеля. Кроме порфириновых в нефтях обнаружены псевдопорфириновые и другие более сложные внутримолекулярные комплексы, где помимо азота в комплексообразовании участвуют атомы кислорода и серы в различном сочетании.

Несмотря на малое содержание в нефти, микроэлементы значительно влияют на процессы её переработки и дальнейшее использование нефтепродуктов. Большинство элементов, находящихся в нефти в микроколичествах, являются каталитическими ядами, быстро дезактивирующими промышленные катализаторы нефтепереработки. Поэтому для правильной организации технологического процесса и выбора типа катализатора необходимо знать состав и количество микроэлементов. Большая их часть концентрируется в смолистом остатке, поэтому при сжигании мазутов образующийся оксид ванадия (V) сильно корродирует топливную аппаратуру и загрязняет окружающую среду.

Следует отметить, что вода, присутствующая в нефти, особенно с растворёнными в ней солями, осложняет её переработку, вызывая коррозию аппаратуры. При добыче и переработке нефть дважды смешивается с водой: при выходе с большой скоростью из скважины вместе с сопутствующей ей пластовой водой и в процессе обессоливания, т.е. промывки пресной водой для удаления хлористых солей. Вода может содержаться в виде простой взвеси, тогда она легко отстаивается при хранении, либо в виде стойкой эмульсии, тогда прибегают к особым приёмам обезвоживания нефти. Образование устойчивых нефтяных эмульсий приводит к большим финансовым потерям. При небольшом содержании пластовой воды в нефти удорожается транспортировка её по трубопроводам из-за увеличения вязкости. После отделения воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии и загрязняет сточные воды. Часть эмульсии улавливается ловушками, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах, где из эмульсии испаряются лёгкие фракции и она загрязняется механическими примесями. Такая нефть получила название «амбарной». Она является высокообводнённой, смолистой, с большим содержанием механических примесей и тяжело обезвоживаемой.

Нефти различных месторождений и даже из разных скважин одного месторождения могут значительно отличаться друг от друга по физическим и химическим свойствам. Предложено множество научных классификаций нефтей, но единой международной классификации до сих пор не разработано.

До настоящего времени актуальна технологическая классификация, введённая в СССР ещё в 1967 г. Нефти подразделяют на классы по содержанию серы: I класс – малосернистые ($<0,5\%$), II класс – сернистые

(0,5...2,0%), III класс – высокосернистые ($>2\%$). По выходу фракций до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ нефти делят на три типа: T1 ($>45\%$), T2 (30,0...44,9%), T3 ($<25\%$). Подразделение на группы происходит в зависимости от содержания дистиллятных и остаточных базовых масел в нефти: M1 ($>25\%$), M2 (15...25%), M3 ($<15\%$). Выделяют следующие подгруппы по индексу вязкости: И1 (индекс вязкости 85), И2 (индекс вязкости 40...85), И3 (индекс вязкости <40). Разделение на виды происходит в зависимости от содержания твёрдых алканов (парафинов): П1 ($<1,5\%$), П2 (1,5...6,0%), П3 ($>6\%$).

Сочетание класса, типа, группы, вида составляет шифр технологической классификации нефти.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Мировые ресурсы нефти.
2. Физические свойства нефти: молярная масса и плотность.
3. Физические свойства нефти: вязкость, оптические и электрические свойства.
4. Фракционный состав нефти.
5. Групповой химический состав нефти.
6. Типы нефти по углеводородному составу.
7. Элементный состав нефти.
8. Кислородсодержащие и серосодержащие соединения нефти.
9. Азотсодержащие и металлические соединения нефти.
10. Технологическая классификация нефти.

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли. Чаще всего это хлориды натрия, магния и кальция, реже – сульфаты и карбонаты. Названные соединения необходимо выделять из нефти, поскольку они, во-первых, являются каталитическими ядами и ухудшают протекание многих химических процессов последующей переработки нефти, а, во-вторых, вызывают коррозию аппаратуры. Именно поэтому производственный цикл переработки нефти начинается с электрообессоливания. Нефть смешивают с промывной водой, дезэмульгаторами, щёлочью (в том случае, если в сырой нефти есть кислоты). Затем смесь нагревают до 80...120 °С и подают в электродегидратор. Под воздействием переменного электрического поля и температуры капли воды и растворённые в ней неорганические соединения укрупняются и отделяются от нефти. В результате такого процесса обессоливания в нефти должно остаться не более 3...4 мг/л солей и около 0,1% воды. После этого нефть подаётся на установки первичной перегонки нефти. Среди них различают атмосферные трубчатые, вакуумные трубчатые и атмосферно-вакуумные трубчатые установки первичной перегонки. В состав этих установок, как правило, входят блоки электрообезвоживания и обессоливания нефти (ЭЛОУ), стабилизации и вторичной перегонки бензина.

2.1. АТМОСФЕРНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

Процесс физического разделения нефти на фракции (компоненты), отличающиеся друг от друга и от исходной смеси по температурам кипения, называется перегонкой (фракционированием).

Сущность атмосферной перегонки заключается в том, что смесь непрерывно нагревают, при этом постепенно отгоняются её компоненты от низкокипящих до высококипящих. По мере повышения температуры кипения компонентов повышают и температуру нагревания разделяемой смеси. Отбирая фракции в заранее заданных температурных интервалах и измеряя их количество, можно получить представление о фракционном составе нефти, т.е. о количественном содержании веществ в нефти, нефтепродуктах, выкипающих в определённых границах температур.

Атмосферная перегонка применяется для грубого разделения на широкие фракции. При заводской переработке нефти отбирают следующие фракции или дистилляты:

- бензиновые (температура кипения до 170 °С);
- лигроиновые (температура кипения 170...200 °С);
- керосиновые (температура кипения 200...270 °С);
- газойлевые (температура кипения 270...350 °С).

Отгонять из нефти фракции, выкипающие при более высокой температуре при атмосферном давлении, нельзя, поскольку в этих условиях разложение углеводородов начнётся раньше, чем их выкипание. Из указанных дистиллятов в дальнейшем вырабатывают светлые нефтепродукты. Остаток после отбора фракций до 300...350 °С называется мазутом. Фракционирование нефти до мазута осуществляется по схемам одно- или многократного испарения.

2.1.1. Атмосферная перегонка с однократным испарением

Перегонку стабилизированных нефтей постоянного состава с небольшим количеством растворённых газов (до 1,2 масс. % 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 атмосферной перегонки по схеме с однократным испарением, т.е. с одной сложной ректификационной колонной с боковыми отпарными секциями (рис. 2.1).

Установки такого типа широко применяются на зарубежных нефтеперерабатывающих заводах. Они просты и компактны, а благодаря осуществлению совместного испарения лёгких и тяжёлых фракций требуют минимальной температуры нагрева нефти для обеспечения заданной доли отгона. Кроме того, подобные установки характеризуются низкими энергетическими затратами и металлоёмкостью аппаратуры.

Однако перегонка нефти в одну ступень характеризуется меньшей технологической гибкостью установки, требует большей надёжности в работе аппаратуры и более качественной подготовки нефти. Кроме того, при подобной очистке наблюдается пониженный (на 2,5...3,0 %) отбор светлых нефтепродуктов. При одноколонной схеме перегонки отмечаются более высокие потери фракций до 350 °С с мазутом – 3,1 против 2,5 масс. % на нефть по сравнению с двухколонной схемой. Эти потери могут быть снижены при использовании одноколонной схемы с предварительным испарителем.

Рассмотрим вариант перегонки нефти по схеме однократного испарения в сложной колонне с боковыми укрепляющими секциями (рис. 2.2).

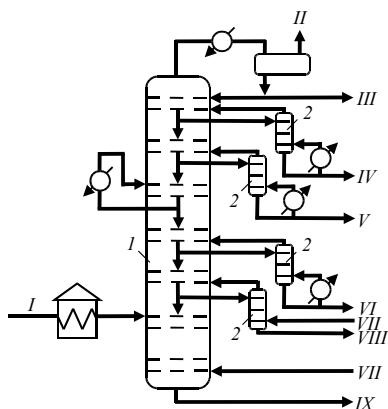


Рис. 2.1. Схема перегонки нефти при однократном испарении в сложной колонне с отпарными секциями:

I – сложная колонна; *2* – отпарные секции; *I* – нефть; *II* – газ;
III – лёгкий бензин; *IV* – тяжёлый бензин; *V* – керосин;
VI – лёгкое дизельное топливо; *VII* – водяной пар;
VIII – тяжёлое дизельное топливо; *IX* – мазут

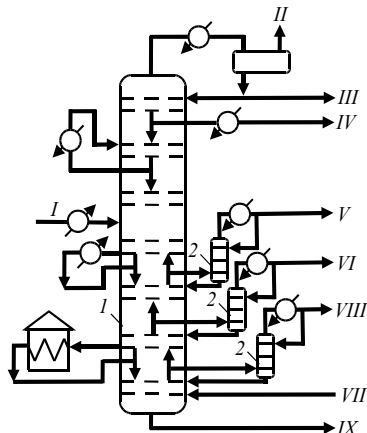


Рис. 2.2. Схема перегонки нефти при однократном испарении в сложной колонне с укрепляющими секциями:

I – сложная колонна; *2* – укрепляющие секции; *I* – нефть; *II* – газ;
III – лёгкий бензин; *IV* – тяжёлый бензин; *V* – керосин;
VI – лёгкое дизельное топливо; *VII* – водяной пар;
VIII – тяжёлое дизельное топливо; *IX* – мазут

Нефть, нагретую до 150...230 °С, вводят в ректификационную колонну выше места отбора керосиновой фракции. Выше ввода нефти отбирают газ, фракции лёгкого и тяжёлого бензинов. В низ колонны подают водяной пар. Из разных зон колонны ниже ввода нефти выводят керосиновую фракцию, лёгкую и тяжёлую фракции дизельного топлива при температурах 160, 280 и 345 °С соответственно. Последние три фракции отбирают в парообразном состоянии и подают в укрепляющие секции, где от них отделяют более высококипящие компоненты, которые возвращают в ректификационные колонны. Из ряда зон ректификационной колонны при 115, 200 и 350 °С выводят жидкие потоки, которые дополнительно нагревают на 60...80 °С и возвращают в колонну. Тепло отбираемых фракций используется для предварительного подогрева нефти. С низа колонны выводят мазут при 410 °С. Применение указанной технологической схемы требует меньших затрат металла и энергии по сравнению со схемой однократного испарения с боковыми отпарными секциями. В то же время тяжёлый остаток нефти по такой схеме нагревается до очень высокой температуры (до 430 °С). Поэтому очевидно для предотвращения термического разложения масляных фракций необходимо обеспечить минимальное время пребывания его в печных трубах.

Промежуточное положение между схемами однократного и двукратного испарения занимает схема с предварительным испарителем (рис. 2.3), широко распространённая на отечественных заводах.

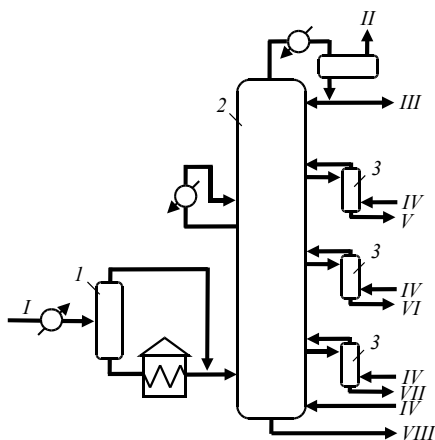


Рис. 2.3. Схема перегонки нефти с предварительным однократным испарением:

1 – предварительный испаритель; *2* – сложная колонна; *3* – отпарные секции;

I – нефть; *II* – газ; *III* – бензин; *IV* – водяной пар; *V* – керосин;

VI – лёгкое дизельное топливо; *VII* – тяжёлое дизельное топливо; *VIII* – мазут

Согласно этой схеме часть лёгких бензиновых фракций после нагрева нефти в теплообменниках отделяется от нефти в предварительном испарителе, и, минуя печь, подаётся на разделение в основную ректификационную колонну вместе с частично отбензиненной нефтью, либо подаётся вместе с водяным паром под нижнюю тарелку колонны.

2.1.2. Атмосферная перегонка с двукратным испарением

Схемы двукратного испарения атмосферной перегонки нефти получили в отечественной нефтепереработке наибольшее распространение. Технологию двухколонной перегонки нефти используют при разделении нефтей с большим содержанием лёгких бензиновых фракций и растворённых в нефти газов, а также для переработки сильнообводнённых и сернистых нефтей. Такие установки 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, обеспечивает стабильную работу основной ректификационной колонны.

Основным достоинством данного метода перегонки является высокая технологическая гибкость. Наличие первой ступени, в которой выделяется растворённый в нефти газ и часть бензиновых фракций, компенсирует возможные колебания в составе нефти и обеспечивает более стабильную работу атмосферной колонны. Немаловажно, что применение отбензинивающей колонны позволяет также снизить давление на сырьевом насосе, предохранить частично сложную колонну от коррозии и разгрузить печь от лёгких фракций.

Недостатками схемы двукратного испарения являются более высокая температура нагрева отбензиненной нефти, необходимость поддержания температуры низа первой колонны горячей струёй, на что расходуется большое количество энергии, дополнительная аппаратура и т.д.

Сравнительные расчёты и практика перегонки нефти показывают, что максимальный отбор светлых и чёткое деление между тяжёлыми фракциями дизельного топлива и мазутом по температурной границе 350...360 °С возможны только при выделении тяжёлых топливных фракций в условиях умеренного вакуума. Именно этим объясняется, что в рассмотренных ниже технологиях двух- и трёхкратного испарения нефти температурная граница деления нефти при атмосферном давлении заметно сдвинута в сторону лёгких дизельных фракций.

Рассмотрим технологию перегонки нефти с предварительным двукратным её испарением (рис. 2.4).

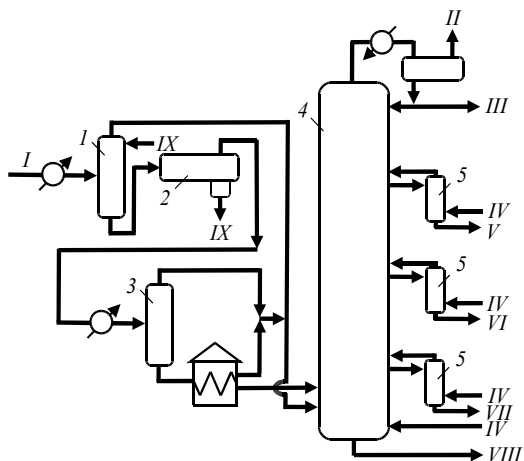


Рис. 2.4. Схема перегонки нефти с предварительным двукратным испарением:

- 1 – сепаратор первой ступени; 2 – электродегидратор;
 3 – сепаратор второй ступени; 4 – сложная колонна; 5 – отпарные секции;
 I – нефть; II – газ; III – бензин; IV – водяной пар; V – керосин;
 VI – лёгкое дизельное топливо; VII – тяжёлое дизельное топливо;
 VIII – мазут; IX – вода

В первой ступени испарения при давлении 0,49 МПа нефть нагревается в теплообменниках до 129 °С и поступает в сепаратор первой ступени с тарелками сверху. На тарелки подаётся вода для отделения водорастворимых соединений. Затем пары из сепаратора вводятся в основную ректификационную колонну под нижнюю тарелку, а жидкость поступает в электродегидратор. Обезвоженная и обессоленная нефть после электродегидратора при давлении 0,39 МПа нагревается в теплообменниках до 269 °С и поступает в сепаратор второй ступени, откуда жидкая фаза подаётся в печь, а далее в колонну. Часть паровой фазы из сепаратора поступает в испарительную секцию змеевика печи. Другая часть, минуя печь, вместе с лёгкими бензиновыми фракциями подаётся в нижнюю часть основной ректификационной колонны. Применение технологии перегонки нефти с предварительным её испарением позволяет при перегонке лёгких нефтей снизить тепловую нагрузку печи и давление нагнетания на сырьевом насосе. Тем не менее при плохой подготовке сернистых нефтей на электрообессоливающей установке возможна сильная коррозия ректификационной колонны. Именно поэтому технологию с предварительным испарением применяют, как правило, только для перегонки лёгких малосернистых нефтей.

Технологией перегонки нефти при двукратном испарении (рис. 2.5) предусматривается выделение газа и лёгких бензиновых фракций (до 140...160 °С) в ректификационной колонне (180...220 °С, 0,2...0,8 МПа). Далее следует разделение частично отбензиненной нефти на топливные фракции и мазут в ректификационной колонне с боковыми отпарными секциями (350...380 °С, 0,11...0,20 МПа).

По следующей технологии двукратного испарения нефти (рис. 2.6) перегонка нефти осуществляется в первой колонне при давлении 0,15...0,70 МПа с получением лёгких газов и фракций лёгкого бензина, тяжёлого бензина и керосина. Во второй колонне (при атмосферном давлении или в условиях умеренного вакуума при 0,014...0,140 МПа) получают фракции лёгкого и тяжёлого дизельных топлив. Остаток в виде тяжёлого мазута поступает на дальнейшую перегонку под вакуумом (20...140 гПа). В низ первой колонны подводится тепло через печь и подаётся водяной пар. По такой схеме энергетические затраты на разделение, по сравнению с традиционной схемой двукратного испарения, значительно меньше.

При комбинации процессов первичной перегонки нефти и гидроочистки топливных фракций перегонку нефти предлагается осуществлять при давлениях 2...7 МПа с предварительным подогревом нефти до 360...380 °С в присутствии водорода (20...500 м³/т сырья). В дальнейшем предполагается обессеривание и ректификация топливных фракций. На рисунке 2.7 показан вариант технологической схемы первичной перегонки нефти с гидрообессериванием всей суммы светлых фракций (бензина, керосина и дизельного топлива) для средне- и высокосернистых нефтей.

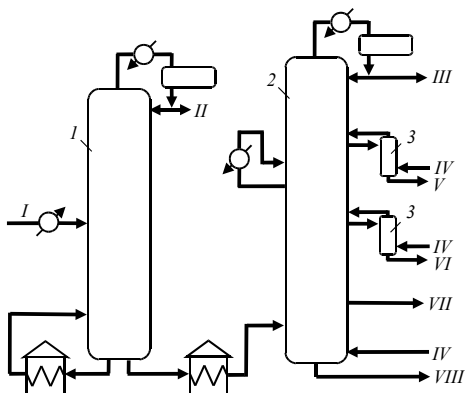


Рис. 2.5. Схема перегонки нефти при двукратном испарении с частичным отбензиниванием нефти в первой ступени:

- I* – колонна под давлением; *2* – атмосферная колонна; *3* – отпарные секции;
I – нефть; *II* – лёгкий бензин; *III* – тяжёлый бензин; *IV* – водяной пар;
V – керосин; *VI* – лёгкое дизельное топливо;
VII – тяжёлое дизельное топливо; *VIII* – мазут

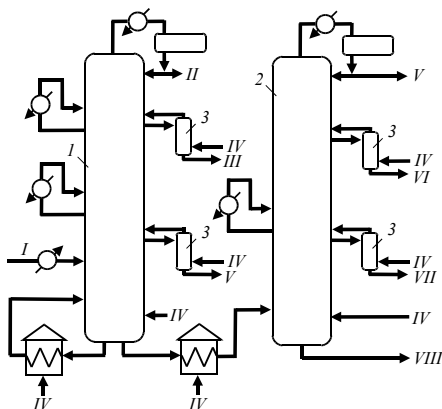


Рис. 2.6. Схема перегонки нефти при двукратном испарении с выделением бензиновой и керосиновой фракций в первой ступени:

I – колонна под давлением; *2* – атмосферная колонна; *3* – отпарные секции;
I – нефть; *II* – лёгкий бензин; *III* – тяжёлый бензин; *IV* – водяной пар; *V* – керосин;
VI – лёгкое дизельное топливо; *VII* – тяжёлое дизельное топливо; *VIII* – мазут

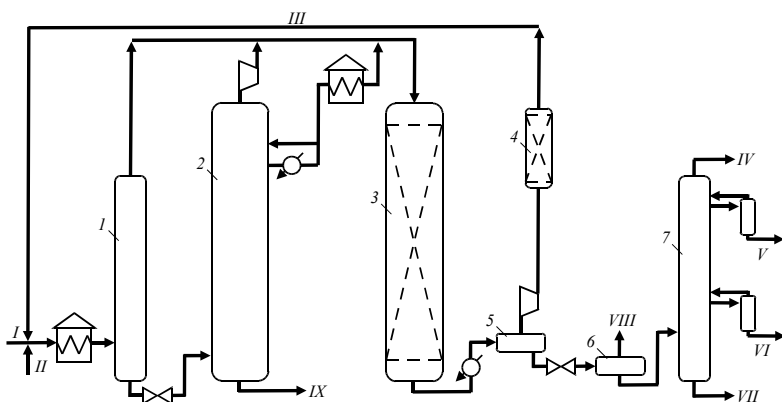


Рис. 2.7. Схема комбинированных процессов перегонки нефти, включающих гидроочистку топливных фракций:

1 – испаритель высокого давления; *2* – атмосферная колонна;
3 – реактор гидроочистки; *4* – скруббер; *5* – сепаратор высокого давления;
6 – сепаратор низкого давления; *7* – колонна вторичной перегонки;
I – нефть; *II* – водород; *III* – водородсодержащий газ; *IV* – нестабильный бензин;
V – керосин; *VI* – лёгкое дизельное топливо; *VII* – тяжёлое дизельное топливо;
VIII – сухой газ; *IX* – мазут

Из испарителя высокого давления снизу уходит сумма светлых нефтепродуктов. Для их чёткого отделения от мазута предусматривается колонна вторичной перегонки. Подобные комбинированные процессы первичной перегонки нефти, включающие гидроочистку топливных фракций в одной технологической установке, позволяют снизить эксплуатационные затраты на величину, необходимую для повторного нагрева топливных фракций в процессе их гидроочистки.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сущность процесса атмосферной перегонки.
2. Фракции для заводской переработки нефти.
3. Перегонка нефти при однократном испарении в сложной колонне с отпарными секциями.
4. Перегонка нефти при однократном испарении в сложной колонне с укрепляющими секциями.
5. Перегонка нефти с предварительным однократным испарением.
6. Преимущества схем атмосферной перегонки нефти при двукратном испарении перед схемами с однократным испарением.
7. Перегонка нефти с предварительным двукратным испарением.
8. Перегонка нефти при двукратном испарении с частичным отбензиниванием нефти в первой ступени.
9. Перегонка нефти при двукратном испарении с выделением бензиновой и керосиновой фракций в первой ступени.
10. Комбинированная перегонка нефти.

2.2. ВАКУУМНАЯ И АТМОСФЕРНО-ВАКУУМНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

Разгонка мазута на масляные фракции для предотвращения его термического разложения осуществляется под вакуумом. Процесс отгонки из мазута широкого фракционного состава (350...500 °С) называется вакуумной дистилляцией. Получаемые при этом газойлевые, масляные фракции и гудрон используют в качестве сырья процессов их последующей переработки с получением смазочных масел, кокса, топлив, битумов и других не менее важных нефтепродуктов.

По фракционному составу и цвету полученных продуктов можно судить о чёткости разделения мазута. При эксплуатации промышленных установок вакуумной перегонки очень важно уменьшить унос жидкости (гудрона) в концентрационную секцию вакуумной колонны в виде брызг, пены, тумана и т.д. Именно поэтому 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 затемнённого продукта. Помимо проблемы

уноса жидкости, усиленное внимание уделяется обеспечению благоприятных условий для максимального отбора целевого продукта без заметного его разложения. Установлено, что нагрев мазута в печи выше 420...425 °С вызывает интенсивное образование газов разложения, закоксовывание и прогар труб печи, осмоление вакуумного газойля. При этом, чем тяжелее нефть, тем более интенсивно идёт 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 четырёх), применяют печи двустороннего облучения, в змеевик печи подают водяной пар и уменьшают длину трубопровода между печью и вакуумной колонной. Чтобы снизить температуру низа колонны организуют рецикл частично охлаждённого гудрона. В вакуумной колонне применяют ограниченное количество тарелок с низким гидравлическим сопротивлением или насадку. Также используют вакуумсоздающие системы, обеспечивающие достаточно глубокий вакуум. Число тарелок в отгонной секции тоже должно быть ограничено, чтобы обеспечить малое время пребывания нагретого гудрона. Для этого уменьшают диаметр куба колонн.

В настоящее время при вакуумной перегонке мазута широко применяются насадочные контактные устройства регулярного типа. Они, по сравнению с тарельчатыми, обладают важным преимуществом, а именно весьма низким гидравлическим сопротивлением на единицу теоретической тарелки. Подобное достоинство позволяет конструировать вакуумные ректификационные колонны, обеспечивающие более глубокий отбор газойлевых фракций с температурой конца кипения вплоть до 600 °С. Кроме того, при заданной глубине отбора существенно повышается чёткость фракционирования масляных дистиллятов.

По способу организации относительного движения контактирующих потоков жидкости и пара высокопроизводительные вакуумные колонны подразделяют на противоточные и перекрёстно-точные.

В отличие от традиционных малотоннажных насадочных колонн в противоточных вакуумных колоннах с регулярными насадками вместо насадок насыпного типа устанавливаются модули из регулярной насадки и устройства для обеспечения равномерного распределения жидкостного орошения по сечению колонны. Число таких модулей равно числу отбираемых фракций мазута.

В перекрёстно-точных насадочных колоннах насадка занимает только часть поперечного сечения колонны, в то время как в противоточных насадочных колоннах она занимает всё поперечное сечение колонны, а жидкость и пар перемещаются навстречу друг другу. По высоте перекрёстно-точные насадочные колонны разделяют распределительной плитой на несколько модулей, в пределах каждого из которых организуется поперечное контактирование фаз. В результате жидкость движется по насадке сверху

вниз, а пар – в горизонтальном направлении. Колонны подобного типа позволяют регулировать в оптимальных пределах плотность жидкого и парового орошений изменением толщины и площади поперечного сечения насадочного слоя. При этом обеспечивается скорость паров, на порядок превышающая скорость при противотоке. Кроме того, применение прекрёстно-точных насадочных колонн позволяет устранить такие дефекты, как образование байпасных потоков, брызгоунос и других негативных эффектов, характерных для противоточных насадочных или тарельчатых колонн.

Схема вакуумной перегонки мазута приведена на рис. 2.8.

С низа атмосферной колонны отбирается мазут и прокачивается параллельными потоками через печь в вакуумную колонну. Смесь нефтяных и водяных паров, газы разложения с верха вакуумной колонны поступают в вакуумсоздающую систему. Верхним боковым погоном отбирают фракцию лёгкого вакуумного газойля. Часть его после охлаждения в теплообменнике возвращается к верху колонны в качестве верхнего циркуляционного орошения. Вторым боковым погоном отбирают широкую газойлевую (масляную) фракцию. Часть её после охлаждения используется как среднее циркуляционное орошение.

Целевой продукт после теплообменника и холодильников выводится с установки и направляется на дальнейшую переработку. С нижней тарелки концентрационной части колонны выводится затемнённая фракция.

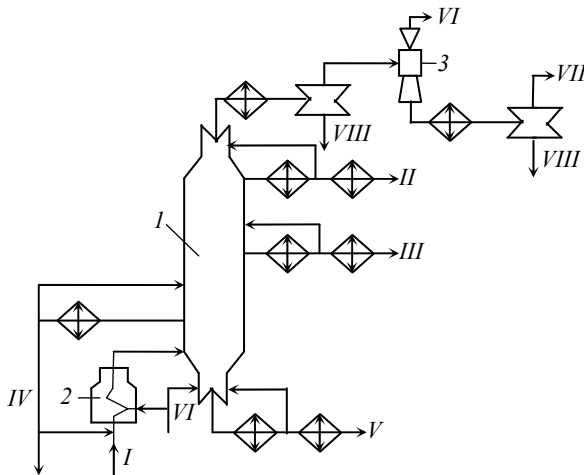


Рис. 2.8. Схема вакуумной перегонки мазута:

- I* – вакуумная колонна; 2 – вакуумная печь; 3 – парозежекторный вакуумный насос;
I – мазут после атмосферной перегонки; *II* – лёгкий вакуумный газойль;
III – вакуумный газойль; *IV* – затемнённая фракция; *V* – гудрон; *VI* – водяной пар;
VII – газы разложения; *VIII* – конденсат (вода или нефтепродукт)

Часть её 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.

Технология трёхкратного испарения нефти до мазута предлагается для перспективных высокопроизводительных атмосферно-вакуумных установок мощностью 12 млн. т нефти в год (рис. 2.9).

В данной технологии предусмотрены ступень предварительного отделения газа и бензиновых фракций в предварительном испарителе и в отбензинивающей колонне, ступень атмосферной перегонки нефти в колонне и ступень вакуумной перегонки в колонне при 400...530 гПа для получения фракции тяжёлого дизельного топлива и утяжелённого мазута. Разделение в последней ступени производится за счёт тепла потоков атмосферной колонны, т.е. без дополнительного подогрева сырья.

Схема трёхкратного испарения по сравнению с описанными ранее схемами обеспечивает большую глубину отбора светлых нефтепродуктов и повышенную чёткость ректификации при меньших экономических затратах. Так, при перегонке самотлорской нефти можно отбирать 61,2 масс. % светлых, в том числе 4,7 масс. % за счёт вакуумного испарителя с чистотой фракций по номинальным температурам кипения от 85 до 94%. Для установки производительностью 12 млн. т нефти в год экономический эффект составит 3,5 млн. руб. в год.

Кроме того, применение многоступенчатых технологий перегонки нефти обеспечит необходимую технологическую гибкость установки по ассортименту продуктов и качеству сырья, что не менее важно для такой высокопроизводительной установки атмосферно-вакуумной перегонки.

В технологиях перегонки нефти иногда используют рециркуляцию потоков. Например, возврат лёгкой или тяжёлой бензиновой фракций из атмосферной колонны в отбензинивающую или возврат фракций дизельного топлива из вакуумной колонны в атмосферную. Применение рециклов в перегонке нефти не даёт заметного энергетического выигрыша, в некоторых случаях даже требуются большие энергетические затраты. В то же время возврат фракций дизельного топлива из вакуумной колонны в атмосферную через печь позволяет увеличить долю отгона нефти в атмосферной колонне. Использование указанного рецикла в качестве орошения в атмосферной колонне экономически менее оправдано. Однако при отсутствии достаточной мощности конденсационного оборудования в атмосферной колонне рецикл дизельного топлива позволяет существенно улучшить работу всей установки атмосферно-вакуумной перегонки. Благодаря такой реконструкции температура нагрева нефти в атмосферной колонне повышается с 355 до 375 °С. Это обеспечивает более полное извлечение фракций дизельного топлива из мазута, улучшает качество дизельного топлива и масляных погонов.

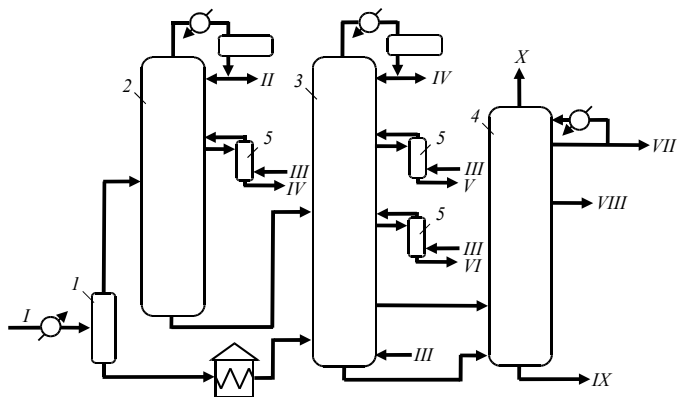


Рис. 2.9. Схема перегонки нефти при трёхкратном испарении:

I – предварительный испаритель; 2 – отбензинивающая колонна;

3 – атмосферная колонна; 4 – вакуумная колонна; 5 – отпарные секции;

I – нефть; *II* – лёгкий бензин; *III* – водяной пар; *IV* – тяжёлый бензин;

V – керосин; *VI* – лёгкий компонент фракции 200...320 °С;

VII – тяжёлый компонент фракции 200...320 °С; *VIII* – фракция 320...360 °С;

IX – мазут; *X* – неконденсуемый газ и водяной пар

В технологии перегонки нефтей с различным основанием должны предусматриваться раздельное выделение остатков и совместная переработка дистиллятов (рис. 2.10).

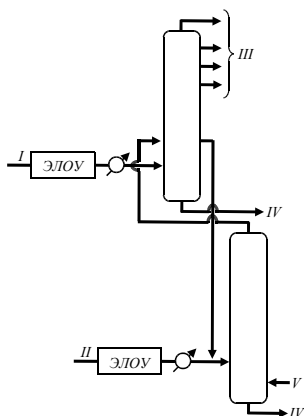


Рис. 2.10. Технология переработки нефтей различного основания:

I – асфальтеновая нефть; *II* – парафинистая нефть;

III – топливные фракции; *IV* – мазут; *V* – водяной пар

Так, например, целесообразно раздельно перерабатывать нефти бедные и богатые по содержанию высококачественными масляными фракциями. Раздельно перерабатывать следует также нефти высокопарафинового и асфальтенового оснований, нефти с различающимся содержанием сернистых и металлоорганических соединений, тяжёлые и лёгкие нефти и т.д. Смешение остатков нефтей парафинового основания с высококонцентрированным смолисто-асфальтеновым остатком значительно ухудшит качество последнего, как сырья для производства битума. Раздельная переработка двух сырьевых потоков с получением одинаковых дистиллятных фракций и различных остатков может быть выполнена в одном аппарате, имеющем в нижней части две самостоятельно работающие зоны.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сущность процесса вакуумной дистилляции.
2. Продукты, получаемые в результате вакуумной перегонки нефти.
3. Принцип действия тарельчатых вакуумных колонн.
4. Принцип действия вакуумсоздающих систем.
5. Насадочные контактные устройства регулярного типа.
6. Принцип действия противоточных вакуумных колонн.
7. Принцип действия перекрёстно-точных вакуумных колонн.
8. Схема вакуумной перегонки мазута.
9. Перегонка нефти при трёхкратном испарении.
10. Технология переработки нефтей различного основания.

Возрастающая потребность в производстве топлив и ограниченность их содержания в исходном сырье сделали необходимым применение вторичной переработки нефти, позволяющей значительно увеличить выход топливных фракций (например, выход бензина может возрасти с 20 до 60%).

Процессы термической переработки тяжёлого нефтяного сырья в промышленности применяются с 1912 г. Их первоначальным назначением было получение автомобильного бензина.

3.1. ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

Процесс глубокого разложения углеводородного сырья (жидкого и газообразного), протекающий при высоких температурах, называется пиролизом.

В жидких продуктах (смоле) пиролиза преобладают ароматические углеводороды, а в газах – непредельные углеводороды. Продукты пиролиза представляют собой сложную смесь, в состав которой наряду с водородом и низшими газообразными углеводородами входят также жидкие углеводороды. Наибольший выход этилена (около 50 масс. %, а при жёстких режимах пиролиза 55...60 масс. %) получается при пиролизе этана. В случае рециркуляции непревращённого этана выход этилена может достигать 70...76 масс. %. С повышением среднего молекулярного веса пиролизуемого сырья выход этилена уменьшается для лёгкого газойля до 24%, для более тяжёлого газойля (фракция 170...360 °С) – до 21,3%. Процессы пиролиза всех видов сырья являются источником не только этилена, но и пропилена, бутенов, 1,3-бутадиена. Так, выход пропилена составляет от 13 до 18 масс. %, бутадиена – от 2,0 до 4,5 масс. %. При пиролизе бензина и газойля образуется 20...40 масс. % смолы, содержащей значительное количество ценных ароматических углеводородов. Например, в смоле пиролиза бензиновой фракции содержится 12...25% низших ароматических углеводородов.

Основным сырьём процесса пиролиза являются этан, пропан, бутаны, содержащиеся в попутных и в нефтезаводских газах, бензины прямой перегонки нефти и газовые бензины. Также используют рафинат каталитического риформинга, остающийся после удаления ароматических углеводородов из катализата. В последнее время в связи с дефицитом и высокой стоимостью бензиновых фракций в качестве сырья пиролиза применяют средние и тяжёлые нефтяные фракции и даже сырую нефть.

Все реакции, протекающие при пиролизе, можно разделить на первичные и вторичные.

Основной первичной реакцией является разложение исходного углеводорода с образованием водорода, низших алканов, этилена, пропилена и других олефинов.

К вторичным – нежелательным реакциям – относятся:

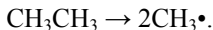
- дальнейшее разложение образовавшихся олефинов;
- гидрирование и дегидрирование олефинов с образованием парафинов, диенов, ацетилена и других алкинов;
- конденсация отдельных молекул с образованием более высокомолекулярных углеводородов, а также более стабильных структур, например, ароматических углеводородов, циклодиенов и других соединений.

Все перечисленные реакции при пиролизе протекают одновременно, поэтому особенно важным становится создание таких условий, при которых вторичные реакции были бы сведены к минимуму.

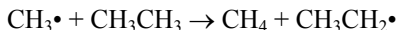
Основная реакция пиролиза – это крекинг углеводородной цепи с образованием алкена и алкана. Её первичные продукты могут претерпевать дальнейшее расщепление, так называемый вторичный крекинг. В итоге получается смесь лёгких углеводородов, богатая олефинами. Дегидрирование соответствующих алкенов приводит к образованию ацетилена и его производных, а также диеновых углеводородов, обладающих высокой реакционной способностью. Последние в условиях пиролиза вступают в реакции циклизации. При дегидрировании из циклоалкенов получают ароматические углеводороды, в частности бензол. Они являются, в свою очередь, предшественниками образования полициклических углеводородов и кокса. Протеканию последних реакций, а значит и отложению кокса, благоприятствует повышение температуры до 900...1000 °С.

Термическое разложение углеводородного сырья происходит по радикально-цепному механизму. Начальное зарождение цепи происходит под влиянием температуры при гомолитическом разрыве наиболее слабой С–С связи с образованием свободных радикалов. Они способны образовывать новый свободный радикал, отрывая атом водорода от молекулы исходного углеводорода. В общем случае образующиеся первичные радикалы с длинной цепью неустойчивы. Их стабилизация происходит в основном за счёт расщепления связи С–С, находящейся в β-положении к радикальному центру. Реакция β-распада повторяется до тех пор, пока не образуется сравнительно устойчивый радикал – метильный или этильный. Этот радикал становится источником зарождения новой цепи.

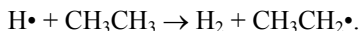
Рассмотрим механизм пиролиза парафинов на примере этана. Инициирование цепи заключается в распаде молекулы C_2H_6 по связи С–С на два метильных радикала



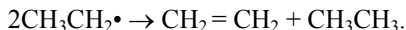
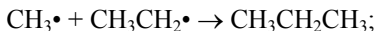
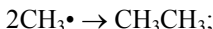
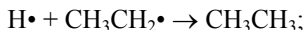
Далее идут передача цепи



и продолжение цепи



Рекомбинация радикалов приводит к обрыву цепи, например:



Вышеприведённые реакции описывают образование основных продуктов распада этана на начальных стадиях пиролиза. Основными продуктами пиролиза этана являются этилен и радикал $\text{H}\bullet$. Метильный радикал $\text{CH}_3\bullet$ образуется в очень малых количествах и только на стадии инициирования. В случае пиролиза пропана на стадии продолжения цепи большую роль играют как радикал $\text{H}\bullet$, так и радикал $\text{CH}_3\bullet$.

По мере углубления процесса в реакционной смеси появляется всё больше продуктов уплотнения и кокса, который мешает нормальному осуществлению процесса. В реакциях уплотнения принимают участие олефины и ароматические углеводороды. Предполагается, что кокс образуется в результате реакций полимеризации, деструктивной поликонденсации и дегидроциклизации, которые в итоге ведут к образованию сложных полициклических структур, обеднённых водородом.

Рассмотрим технологические параметры процесса. Очевидно, что от выбора конструкции реактора и режима в нём, обеспечивающего жёсткость и достаточную селективность, зависят как выходы целевых продуктов, так и экономические показатели работы всей установки.

Пиролиз сырья осуществляется в змеевиках трубчатых печей при температуре 700...1000 °С. Важнейший параметр процесса – *температура*, которая определяет степень разложения исходного вещества и распределение продуктов пиролиза. С ростом температуры до 900 °С повышаются выходы низших олефинов, CH_4 и H_2 и снижается выход алканов.

Влияние температуры на состав газа пиролиза пропана представлено на рис. 3.1. Очевидно, что выход пропилена достигает максимума при более низкой температуре, чем выход этилена.

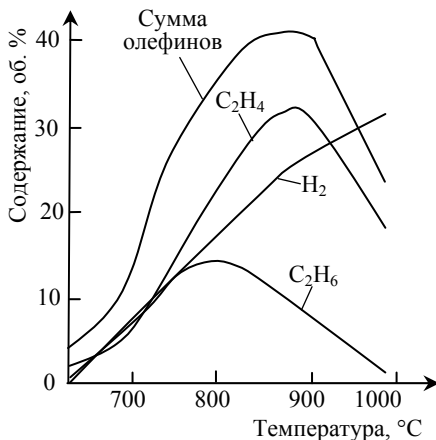


Рис. 3.1. Зависимость содержания олефинов и водорода в газе пиролиза пропана от температуры

Другим важным параметром пиролиза является *время пребывания* (время контакта) пиролизуемых веществ в зоне реакции. Влияние времени контакта видно из рис. 3.2.

Выход метана и водорода с увеличением времени пребывания непрерывно возрастает. Выход же этилена и некоторых других продуктов в зависимости от времени пребывания проходят через максимумы, характерные для каждой температуры в реакторе.

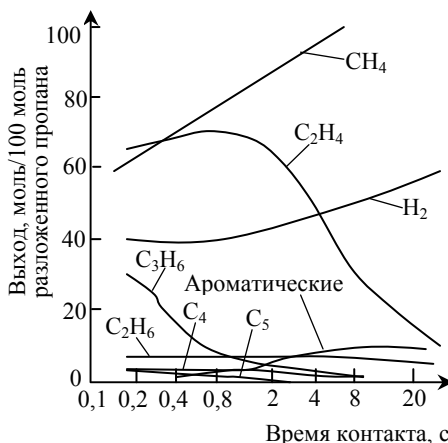


Рис. 3.2. Зависимость выхода продуктов пиролиза пропана при 816 °C от времени контакта

Таким образом, увеличение температуры пиролиза с одновременным соответствующим сокращением времени пребывания способствует достижению более высоких выходов целевых продуктов, в том числе C_2H_4 .

Важным фактором, влияющим на селективность пиролиза, является *давление* в зоне реакции, а точнее – парциальное давление углеводородной части реагирующего потока. Этилен и другие низшие олефины образуются в результате первичных реакций первого кинетического порядка. Степень превращения сырья по этим реакциям от давления не зависит, но олефины реагируют дальше, превращаясь в продукты полимеризации или конденсации, и степень их превращения по этим направлениям пропорциональна парциальному давлению. Снижение давления на выходе из реактора благоприятно влияет на выходы олефинов C_4 и 1,3-бутадиена. Выход этилена меняется мало, а выход метана снижается. Оптимальное давление на выходе из реактора в среднем находится в пределах 160...200 кПа.

Часто применяемым способом понижения парциального давления является разбавление углеводородного сырья водяным паром. Влияние разбавления на выход этилена и продуктов уплотнения иллюстрируется данными рис. 3.3.

С увеличением отношения водяной пар:пропан выход этилена возрастает, а выход кокса резко снижается. Связано это с тем, что вода химически взаимодействует с углеродом по реакции

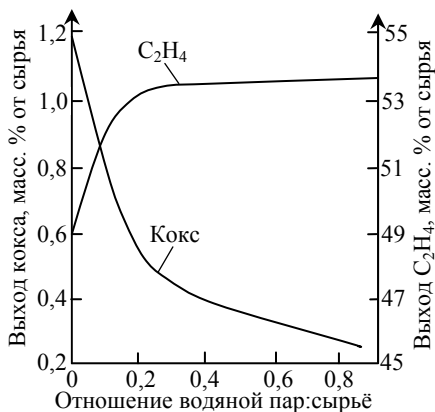
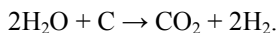


Рис. 3.3. Зависимость выхода этилена и кокса при пиролизе пропана (800 °С, время контакта 1 с) от степени разбавления пропана водяным паром

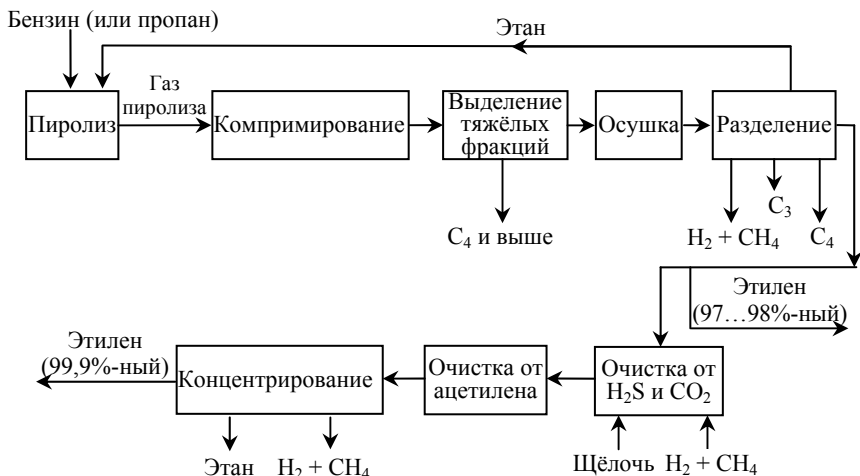


Рис. 3.4. Поточная схема производства этилена из газа пиролиза (I вариант)

На рисунках 3.4 и 3.5 изображены две возможные схемы потоков для производства этилена. По первой схеме (см. рис. 3.4) газ пиролиза, прежде всего, направляют на компрессию. После компрессии из газа удаляется основная масса углеводородов C_4 . Освобождённый от тяжёлых углеводородов компримированный газ поступает на осушку и далее на разделение. На стадии разделения из газа выделяют метано-водородную, пропан-пропиленовую (C_3) и бутан-бутеновую (C_4) фракции, этан и 97...98%-ный этилен. Если этилен предназначен для производства полиэтилена, проводится его дополнительная очистка от сероводорода, оксида углерода (IV), и ацетилена, например селективным гидрированием или промывкой ацетоном. В целях удаления метано-водородной фракции и следов этана необходимо последующее концентрирование путем ректификации.

Вторая схема (см. рис. 3.5) отличается тем, что газ пиролиза промывают маслом для удаления наиболее тяжёлых углеводородов (C_5 и выше) перед компрессией. Кроме того, он может подвергаться очистке от ацетилена, сероводорода и диоксида углерода на стадии компримирования. Имеется также возможность очистки от ацетилена этан-этиновой фракции, которая затем вновь поступает на разделение.

В результате по второму варианту схемы после разделения получается 99,9%-ный этилен. В системе газоразделения предусмотрено также выделение пропилена высокой чистоты.

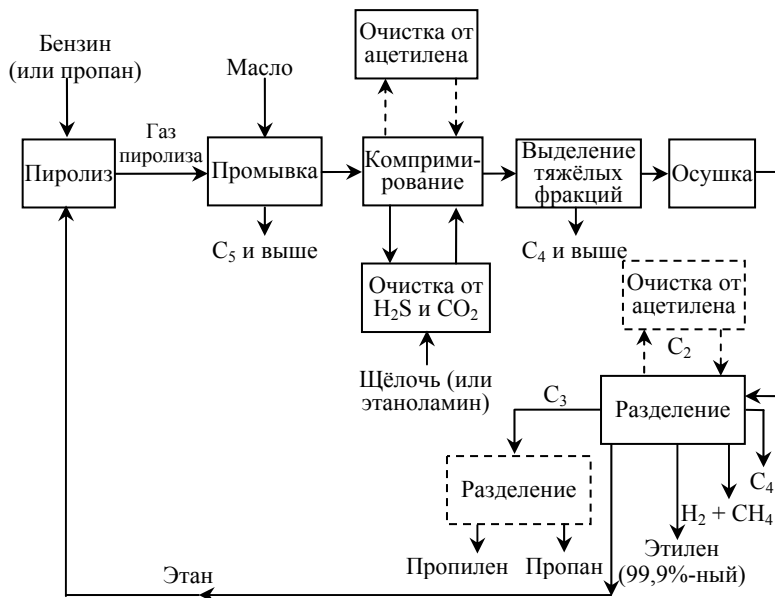


Рис. 3.5. Поточная схема производства этилена из газа пиролиза (II вариант)

Основные различия между рассмотренными схемами заключаются в размещении стадий очистки, удалении тяжёлых фракций и концентрировании этилена и пропилена. Очистка от ацетилена до разделения имеет некоторые преимущества. Газ пиролиза содержит необходимый для селективного гидрирования водород, который не требуется дополнительно удалять на стадии концентрирования, так как метано-водородная фракция в любом случае выделяется на стадии разделения. Недостатком такой схемы является значительное увеличение объёма газа, подвергающегося гидрированию. В случае же селективного гидрирования выделенного этилена или этан-этиновой фракции значительно уменьшается объём газа, подвергаемого гидрированию, но при этом требуется дополнительное удаление метано-водородной фракции. С этой точки зрения схема, приведенная на рис. 3.5, является более гибкой, так как она позволяет по-разному размещать стадию очистки от ацетилена в зависимости от конкретных условий. Очистку от сероводорода и оксида углерода (IV) предпочтительно проводить до разделения. Газ пиролиза бензина иногда промывают маслом для удаления углеводородов состава C₅ и выше. Однако важно удалить и углеводороды C₄, поскольку это не только улучшает процесс осушки, но и облегчает также процесс разделения. С этой точки

зрения схема на рис. 3.5, в которой предусмотрено выделение тяжёлых углеводов после компрессии, более эффективна.

Особенностями в аппаратном и технологическом оформлении процесса пиролиза являются:

- необходимость проведения процесса при высокой температуре, так как происходит поглощение значительных количеств тепла;
- малое время контакта за счёт быстрого подвода тепла;
- малое парциальное давление паров углеводов;
- необходимость быстрого вывода продуктов реакции и их охлаждения;
- возможность отложения кокса в аппаратуре.

К настоящему времени освоенным и широко распространённым промышленным методом является *пиролиз в трубчатых печах*, представляющих собой реакторы змеевикового типа, где тепло передаётся через поверхность нагрева. Производительность печей достигает 20 тыс. т этилена в год, температура на выходе из змеевика до 860...900 °С при времени контакта до 0,2...0,4 с. Температура на выходе из печи лимитируется температурой стенки трубы. Высокая температура стенки может поддерживаться при условии применения жаропрочной стали, в которой содержание хрома и никеля достигает 25...30% и 20...25% соответственно.

Как уже говорилось ранее, пребывание продуктов пиролиза в зоне высоких температур приводит к уменьшению содержания в них целевых продуктов в результате их участия во вторичных реакциях конденсации и полимеризации. Чтобы этого избежать, необходимо осуществить быстрое охлаждение пирогаза (так называемую «закалку») до температуры, при которой прекращаются нежелательные реакции. Существуют два способа проведения «закалки» – непосредственным смешением с водой и передачей тепла через стенку.

Применение прямого впрыска воды увеличивает продуктовый поток и соответственно стоимость последующего его разделения и очистки воды, а тепло пирогаза при этом почти не утилизируется. Поэтому наибольшее применение получил второй способ с использованием закалочных испарительных аппаратов, в которых быстрое охлаждение пирогаза осуществляется за счёт испарения воды с получением водяного пара высокого давления. Время пребывания газа пиролиза при высокой температуре в закалочном аппарате теплообменного типа не должно превышать 0,03 с. Это достигается при массовой скорости газа пиролиза в закалочном аппарате не менее 50 кг/(м²·с). Для «закалки» применяются аппараты специальной конструкции, изготовленные из высоколегированной стали.

Схема процесса пиролиза в трубчатой печи представлена на рис. 3.6. Углеводородное сырьё, предварительно испарённое и перегретое, поступает в двухпоточную трубчатую печь 3 градиентного типа. Углеводороды

перед входом в печь разбавляют водяным паром. За счёт тепла сгорания топливного газа осуществляется термическое разложение углеводов. Паро-углеводородная смесь проходит змеевики конвекционной камеры печи, в которых нагревается до 500...600 °С. Пиролиз углеводов протекает в радиантных трубах, при этом время контакта составляет 0,6...1,1 с. В зависимости от перерабатываемого сырья температура продуктов пиролиза на выходе из радиантных труб находится в пределах 770...830 °С. Продукты пиролиза из печи направляются в аппарат 6 для «закалки» водой в целях прекращения реакций, а затем на охлаждение и промывку.

Печь периодически (через 25...30 сут) останавливают для выжигания кокса, отлагающегося на трубах. Выжиг кокса осуществляют, пропуская в трубы паровоздушную смесь. Ингибирование коксоотложения в печах пиролиза не только увеличивает длительность пробега печей между очистками от кокса, но и позволяет ужесточить режим пиролиза, в результате чего сокращаются энергозатраты и расход сырья.

Основными путями снижения отложения кокса в реакторах пиролиза являются следующие:

- применение ингибиторов коксообразования;
- уменьшение парциального давления пиролизуемого сырья за счёт специальной конструкции змеевиков;
- механическая обработка внутренней поверхности труб змеевика.

С целью защиты реакторов от отложения кокса необходимо изготавливать трубы из двухслойного металла. Металл внутреннего (защитного) слоя должен содержать не более 1,5% Ni, до 40% Cr, 2...5% Si, до 5% В, более 2% Mn.

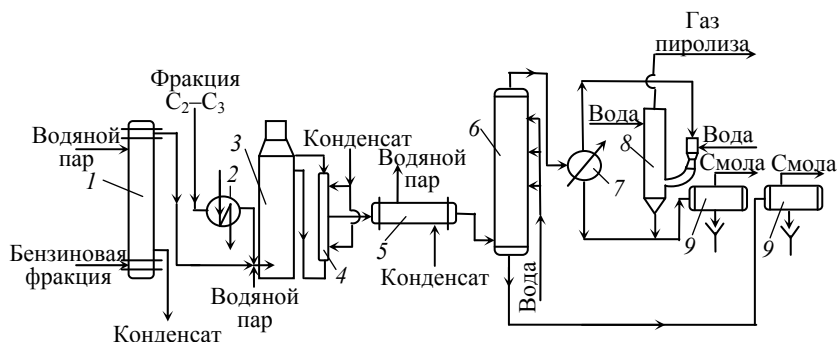


Рис. 3.6. Схема пиролиза в трубчатой печи:

- 1 – испаритель; 2 – перегреватель; 3 – трубчатая печь; 4 – аппарат для «закалки»;
 5 – котёл-утилизатор; 6 – скруббер (пенный аппарат); 7 – холодильник;
 8 – турбулентный промыватель; 9 – отстойники

Добавляя в сырьё 0,01...0,10 % серы в составе органического дисульфида, можно снизить отложение кокса на стенках реактора в 4 – 20 раз. При добавлении в сырьё 0,1% высокомолекулярных карбоновых кислот уменьшается концентрация и размер частиц – предшественников кокса.

Недостатками процесса пиролиза в трубчатых печах являются:

- переработка сырья с температурой кипения не выше 350 °С;
- необходимость периодических остановок для выжигания кокса;
- большая металлоёмкость и необходимость применения высоколегированных сталей.

Необходимость расширения сырьевой базы, сокращения удельного расхода сырья, а также энергетических и материальных затрат заставляет вести поиск новых модификаций процесса, в основном рассчитанных на пиролиз тяжёлых видов углеводородного сырья (мазут, вакуумный газойль, нефть). К числу таких процессов относят в первую очередь *термоконтактный пиролиз*, который возможен с использованием жидких, газообразных и твёрдых теплоносителей. Применение для этой цели расплавов некоторых металлов (свинец, висмут, кадмий, олово и др.) и их сплавов, солей (хлоридов, карбонатов и др.), а также шлаковых оксидных расплавов имеет ряд достоинств (в частности, возможность переработки практически любых видов сырья, высокоэффективная теплопередача, простота непрерывной эвакуации кокса и сажи из зоны реакции). Пиролиз в расплавах позволяет получать из широких нефтяных фракций этилен с высоким выходом (до 25%). Изучены разнообразные способы контактирования углеводородов с теплоносителем, например переработка в дисперсии или плёнке расплава, барботаж через слой расплава. По способу подвода тепла возможен либо прямой контакт расплава со средой, либо аналогично процессу пиролиза в трубчатых печах – через стенку. Основные проблемы пиролиза в расплавах связаны с необходимостью нагрева и циркуляции теплоносителя. С целью их решения проведён вариант пиролиза в трубчатых печах с дисперсионно-кольцевым течением расплава. За счёт повышения теплонапряжённости поверхности змеевика удалось значительно сократить его длину, а значит и время пребывания в нём сырья до 0,05 с. Соответственно наблюдалось и увеличение выхода этилена при пиролизе бензина с 28 до 41%. Применение расплавов металлов с температурой плавления менее 300 °С в некоторой степени упрощает технологию подвода тепла и разделения продуктов, однако не решает эту проблему в полной мере. Также недостатком этого метода является нестабильность и коррозионная активность расплавов.

Другое направление – *каталитический пиролиз*, в ходе разработки которого исследовалось влияние большого числа гомогенных и гетеро-

генных катализаторов. В условиях гетерогенно-каталитического пиролиза происходит увеличение селективности процесса и степени превращения сырья. Результаты многочисленных работ позволили выявить каталитическую активность ряда соединений, таких как оксиды металлов переменной валентности, оксиды и алюминаты щелочных, щёлочноземельных и редкоземельных металлов, а также некоторые алюмосиликаты. Обычно их наносят на носители, в качестве которых применяют модификации оксидов алюминия и циркония, корунд, аморфные и кристаллические цеолиты, пемзу. Так, например, применение ванадата калия KVO_3 на синтетическом корунде или оксидов индия и калия на пемзе позволяет почти на 10% увеличить выход этилена по сравнению с результатами термического пиролиза высокой жёсткости при сохранении выхода пропилена на прежнем уровне. Процесс каталитического пиролиза осуществляют в обогреваемых вертикальных трубах печей специальной конструкции. На опытных установках проведено исследование влияния коксообразования на каталитическую активность и отработаны условия регенерации катализатора, способного работать до 200 ч (количество водяного пара составляет около 75 масс. %). Расчёты показали высокую эффективность каталитического пиролиза, приводящего к снижению на 10...12% себестоимости низших олефинов.

В качестве гомогенных инициаторов первичных реакций пиролиза исследовался широкий круг соединений. Их применяют для снижения жёсткости процесса при сохранении или увеличении селективности и выхода по этилену. Наблюдалось положительное влияние некоторых кислородсодержащих органических соединений (кислоты, спирты, отходы различных производств, содержащие смеси этих и других окислённых углеводородов) на выход этилена, возрастающее с «утяжелением» исходного сырья.

Тем не менее появление перспективных вариантов пиролиза пока не привело к кардинальному пересмотру сложившихся представлений. Однако достигнут значительный прогресс на стадии разделения, в результате которого стали доступными индивидуальные бутены, *изо*- и *н*-амилены, изопрен, дициклопентадиен, что может дать резкий толчок к развитию новых промышленных синтезов на их основе. Расширение сырьевой базы и спектра продуктов пиролиза, безусловно, сохранит за ним ключевые позиции в нефтехимии и в ближайшем будущем.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назначение и сущность процесса пиролиза.
2. Характеристика сырья процесса пиролиза.
3. Основы химизма процесса пиролиза.

4. Механизм процесса пиролиза.
5. Влияние температуры и времени контакта на выход продуктов пиролиза.
6. Влияние давления на селективность пиролиза.
7. Сравнение двух вариантов поточной схемы производства этилена из газа пиролиза. Достоинства и недостатки каждого.
8. Процесс пиролиза в трубчатых печах.
9. Сущность процесса термоконтактного пиролиза.
10. Сущность процесса каталитического пиролиза.

3.2. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЛЁГКИХ ПАРАФИНОВ

Изомеризация предельных углеводородов – это процесс переработки лёгких парафинов нормального строения в их изомеры.

Прямогонные бензиновые фракции, получаемые при первичной переработке нефти и газового конденсата, как правило, содержат значительное количество линейных парафинов с низким октановым числом. Поэтому без дополнительного облагораживания они не пригодны для использования в качестве автомобильного бензина. Неразветвлённые алканы нормального строения при горении образуют более активные первичные радикалы, чем вторичные или третичные радикалы, возникающие при горении разветвлённых алканов с изостроением. Известно, что чем разветвлённее молекула, тем выше её детонационная стойкость, т.е. октановое число. Таким образом, можно добиться повышения октанового числа бензиновых фракций, подвергая их процессу изомеризации. Кроме того, целью данного процесса является получение изобутана и изопентана, как сырья для производства изопренового каучука.

Возможность изомеризации парафиновых углеводородов на хлориде алюминия была впервые обнаружена в 1933 г. К. Ненишеску и А. Драганом, а первая промышленная установка введена фирмой Shell в 1941 г.

Сырьём для процессов изомеризации парафиновых углеводородов служат индивидуальные парафиновые углеводороды (как правило, бутан, пентан и гексан) или бензиновые фракции с температурой кипения до 62 °С, обогащённые этими углеводородами. Массовая доля индивидуальных парафиновых углеводородов $C_4...C_9$ в наиболее перспективных нефтях России – западно-сибирских – в зависимости от месторождения колеблется в интервале 7,46...16,17%, в том числе парафиновых углеводородов изостроения 3,31...8,26%. Содержание углеводородов $C_4...C_{20}$ составляет около 20%. Отношение углеводородов нормального и изостроения изменяется от 0,3 до 0,8.

В процессе изомеризации используют бифункциональные катализаторы металл-носитель. Металлическими компонентами в них являются

платина или палладий, а носителями – фторированный или хлорированный оксид алюминия, аморфные или кристаллические алюмосиликаты. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные фтором, называются высокотемпературными, металл-цеолитные катализаторы – среднетемпературными, алюмоплатиновые, промотированные хлором, – низкотемпературными. Основные характеристики катализаторов представлены в табл. 3.1.

Рассматривая механизм реакции изомеризации парафиновых углеводородов на бифункциональных катализаторах, в зависимости от кислотности носителя можно выделить три типичных случая:

1. На катализаторах с очень сильной кислотностью носителя изомеризация происходит на кислотных центрах. Роль металла при этом сводится к ограничению образования кокса и предохранению от дезактивации кислотных центров. Примером может служить процесс на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном хлором.

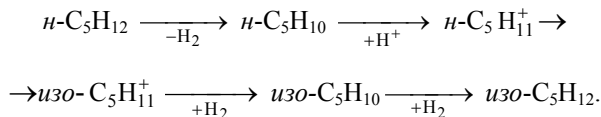
2. На катализаторах с очень низкой кислотностью носителя изомеризация происходит только на металлических центрах, и механизм реакции зависит от размера кристаллитов металла.

3. На катализаторах со средней кислотностью носителя, таких как, например, платина на аморфном алюмосиликате или на фторированном оксиде алюминия изомеризация происходит по обычному бифункциональному механизму, т.е. наблюдается образование промежуточных соединений на металлических участках и изомеризация олефинов на кислотных участках.

3.1. Основные характеристики бифункциональных катализаторов

Показатели	Алюмоплатиновый катализатор		Платина на цеолите
	фторированный	хлорированный	
Температура, °С	360...420	120...220	230...280
Давление, МПа	3,5...3,9	2,1...4,0	1,6...3,0
Объёмная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,6...2,0	0,8...3,0	1,0...3,0
Выход изомеризата, масс. %	95...97	98	93...97
Октановое число (моторный метод)	78...80	82...83	78...80
Содержание Pt	0,5		0,8

Процесс изомеризации на бифункциональных катализаторах, обладающих дегидрирующей и каталитической активностью, можно представить в виде следующей схемы:



Вначале на металлических центрах катализатора происходит дегидрирование *n*-алкана. Образовавшийся при этом алкен на кислотном центре превращается в карбкатион, который легко изомеризуется. Изомерные карбкатионы возвращают протон кислотному центру катализатора и превращаются в соответствующие алкены. В дальнейшем алкены гидрируются на металлических центрах.

Активные центры как кислотные, так и металлические, в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора. Для подавления побочных реакций процесс проводят под повышенным давлением при циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ).

Если изомеризация протекает на поверхности металлов, механизм отличается от бифункционального. В случае бифункционального механизма в адсорбции парафинового углеводорода на поверхности металла участвуют два соседних атома углерода. При этом от парафинового углеводорода могут отщепляться два атома водорода с образованием олефина в газовой фазе. Адсорбированный олефин может подвергнуться гидрогенолизу. Гидрогенолиз или деструктивное гидрирование – это разрыв связей под действием водорода. Если парафин адсорбируется атомами углерода, которые не являются соседними, то возможно возникновение новой С–С-связи, приводящее к образованию пяти- или шестичленных циклов. В дальнейшем они могут раскрыться за счёт разрыва другой С–С-связи. Для протекания такой реакции необходимо, чтобы связанные с поверхностью атомы углерода были разделены четырьмя или пятью атомами углерода и связаны с двумя соседними атомами металла. Рассмотрим последовательность реакций при таком механизме изомеризации.

1. Две несмежные С–Н-связи разрываются, и углеводород адсорбируется на поверхности атомами углерода, связанными с соседними центрами металла.

2. Связь С–С образуется между двумя адсорбированными атомами углерода, что приводит к образованию циклопентанового или циклогексанового кольца, которые могут десорбироваться.

3. Циклические частицы повторно адсорбируются на поверхности или замещают атомы углерода, которые связаны с поверхностью, на другие без десорбции, а С–С-связь может разорваться.

4. Присоединение атома водорода к адсорбированным частицам и десорбция без образования С–С-связи приводят к скелетной изомеризации *n*-гексана в 2-метилпентан.

На рисунке 3.7 показана схема изомеризации парафина C_6 на поверхности металла, где *I* – пятичленное кольцо.

Рассмотрим основные факторы, влияющие на процесс изомеризации. Снижение *температуры* приводит к большей разветвлённости углеводородов и соответственно к увеличению октанового числа. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием лёгких газов C_1 – C_3 . При этом возрастает расход водорода, выход изомеров снижается.

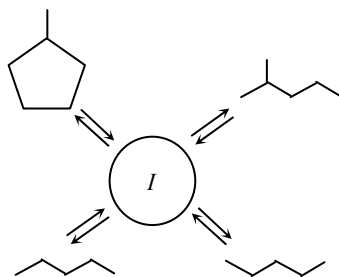


Рис. 3.7. Схема реакции изомеризации гексана на поверхности металла

При постоянной степени превращения *объёмная скорость подачи сырья* и температура оказывают антибатное влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объёмной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8...11 °С.

Хотя *давление* не оказывает влияния на равновесие реакции изомеризации *n*-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Скорость реакции изомеризации парафиновых углеводородов возрастает с увеличением парциального давления углеводорода и уменьшается с увеличением парциального давления водорода. Для каждого углеводорода и катализатора установлено оптимальное соотношение этих величин, обеспечивающее вместе с другими рекомендованными параметрами процесса необходимую глубину изомеризации и стабильность катализатора во времени. Кроме того, повышение давления при прочих равных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации.

Важно помнить, что скорость образования изопарафинов сначала с одной метильной группой, далее с двумя и тремя увеличивается с увеличением молярной массы. Например, в ряду:



у *n*-октана скорость образования изомеров в 4 раза выше, чем у *n*-пентана. В связи с этим целесообразно осуществлять раздельную изомеризацию *n*-бутана, *n*-пентана и *n*-гексана в условиях, оптимальных для каждого углеводорода.

Для увеличения выхода целевого продукта процесс ведут с рециркуляцией. Изомеризация с рециклом позволяет повысить октановое число фракции с 70 до 92 пунктов, в то время как однократная изомеризация повышает октановое число фракции с 70 до 83 пунктов. Для подавления нежелательных реакций расщепления осуществляют циркуляцию ВСГ. Реакция изомеризации экзотермична, имеет незначительный тепловой эффект и не требует специальных мер по отводу тепла.

В настоящее время разработано три типа промышленных процессов изомеризации:

- высокотемпературная изомеризация (360...440 °С) на алюмоплатиновых фторированных катализаторах;
- среднетемпературная изомеризация (250...300 °С) на цеолитных катализаторах;
- низкотемпературная изомеризация (120...180 °С) на оксиде алюминия, промотированном хлором и на сульфатированных оксидах металлов.

Схема установки изомеризации представлена на рис. 3.8. Установка включает два блока: ректификации и изомеризации. Низкокипящая фракция сырья после смешения с рециркулятом (*n*-пентаном) и нагрева в теплообменнике 2 поступает в изопентановую колонну 3. С верха колонны смесь *изо*-пентана и бутанов поступает на разделение в колонну 4. Из колонны 4 сверху выводят бутаны, а снизу целевой *изо*-пентан. С низа колонны 3 смесь *n*-пентана и гексанов поступает на разделение в пентановую колонну 5. Остаток смеси алканов разделяется в колонне 6 на целевой продукт – *изо*-гексан и *n*-гексан. Ректификат колонны 5 – сырьё реакторного блока – после нагрева в теплообменнике 8 теплом изомеризата, поступает в трубчатую печь 9 и далее в реактор. Из реактора изомеризат поступает в сепаратор водородсодержащего газа 10 и далее в стабилизационную колонну 12. С верха стабилизационной колонны выводятся углеводородные газы, а остаток направляется на смешение с исходным сырьём. Из сепаратора ВСГ поступает в адсорбер-осушитель и далее на смешение с сырьевым потоком блока изомеризации (0,1...0,3% на сырьё).

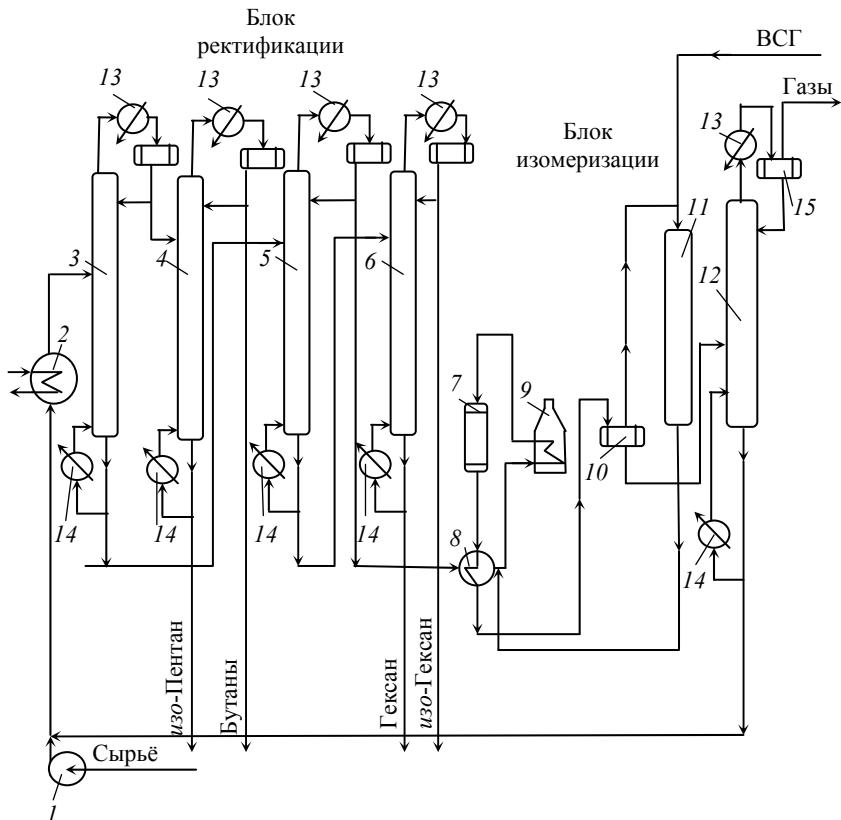


Рис. 3.8. Схема установки изомеризации:

1 – насос; 2, 8, 14 – теплообменники; 3, 6 – изопентановые колонны;
 4 – бутановая колонна; 5 – пентановая колонна; 7 – реактор; 9 – трубчатая печь;
 10 – сепаратор водородсодержащего газа; 11 – адсорбер-осушитель газа;
 12 – стабилизационная колонна; 13 – холодильники-конденсаторы; 15 – сепаратор

Изомеризат подают на приготовление бензина (его выход без циркуляции 50...53%) или на разделение адсорбцией или фракционированием (процесс с циркуляцией). Отогранные лёгкие продукты очищают в щелочном скруббере, после чего подают в топливную сеть.

Процесс изомеризации может быть интенсифицирован с помощью низкотемпературных катализаторов, перевода ректификации на цеолитное или мембранное разделение.

1. Назначение и сущность процесса изомеризации лёгких парафинов.
2. Характеристика сырья процесса изомеризации.
3. Основные характеристики бифункциональных катализаторов.
4. Механизм реакции изомеризации парафинов на бифункциональных катализаторах.
5. Механизм реакции изомеризации парафинов на металлической поверхности.
6. Основы химизма процесса изомеризации алканов.
7. Схема реакции изомеризации гексана на поверхности металла.
8. Влияние основных факторов на процесс изомеризации.
9. Характеристика типов промышленных процессов изомеризации.
10. Сущность процесса термодифракционного пиролиза.
11. Схема установки изомеризации.

3.3. РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Промышленный процесс переработки бензиновых фракций нефти (с пределами выкипания 60...180 °C), сопровождающийся повышением содержания аренов в результате прохождения реакций образования ароматических углеводородов называется риформингом. Основное назначение этого процесса – получение высокоароматизированных бензиновых фракций, которые используются в качестве высокооктанового компонента товарных бензинов или для выделения из них индивидуальных ароматических углеводородов. В результате риформинга октановое число бензинов повышается примерно до 85. Кроме того, этот процесс является одним из основных производителей водородсодержащих газов на нефтеперерабатывающих заводах.

Дегидрирование шестичленных нафтенных соединений с образованием ароматических соединений в присутствии никеля и металлов платиновой группы при 300 °C было открыто Н. Д. Зелинским в 1911 г. Первый промышленный процесс был осуществлен на катализаторе $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в 1939 г. Вариант риформинга, протекающий при 450 °C и 5...6 МПа на катализаторах $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Pt}/\text{алюмосиликат}$, получил название платформинга. Технологически процесс осуществлялся в реакторе с неподвижным слоем катализатора и позволял получать бензин с октановым числом до 100 пунктов. В 1969 г. компанией Chevron был получен первый патент на биметаллический катализатор риформинга. В качестве второго металла используют добавки рения, олова и иридия, что позволяет значительно увеличить стабильность катализатора и соответственно понизить рабочее

давление в реакторе. В 1971 г. фирмой UOP было предложено новое техническое решение и создана первая установка риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. В этом случае удаётся ещё понизить рабочее давление в реакторе, а также снизить затраты водорода на процесс. В настоящее время в мире используются установки как с неподвижным слоем катализатора, так и с непрерывной регенерацией.

В качестве сырья процесса риформинга применяют бензиновые фракции с началом кипения 60 °С и выше и концом кипения не выше 180 °С. Фракции, выкипающие ниже 60 °С, нет смысла подвергать риформированию. Связано это с тем, что в них не содержится ни циклоалканов, ни алканов, способных перейти в ароматические углеводороды, а есть только углеводороды с числом атомов углерода менее шести, которые превращаются в условиях процесса в углеводородный газ. Это балластные фракции, увеличивающие выход газа и повышающие нагрузку установки. Кроме того, на газообразование расходуется водород. Утяжеление фракционного состава сырья выше 180 °С приводит к росту скорости отложения кокса на катализаторе, вследствие чего сокращается его срок службы.

В зависимости от назначения установки применяют бензиновые фракции с различными пределами выкипания. Для производства высокооктанового компонента бензина используют фракции 85...180 °С и 105...180 °С; для получения индивидуальных углеводородов: бензола – фракцию 60...85 °С, толуола – 85...105 °С, ксилолов – 105...140 °С, смеси бензола, толуола, ксилолов – 62...140 °С, а при одновременном получении и ароматических углеводородов, и высокооктанового бензина – фракцию 62...180 °С.

Углеводородный состав сырья оказывает влияние на выход катализатора риформинга и содержание в нём аренов, а также на выход водорода в процессе риформинга и на тепловой эффект реакции. Выход бензина риформинга тем выше, чем больше циклоалканов и аренов содержится в сырье. Это связано с тем, что скорость реакций дегидрирования циклоалканов во много раз больше скорости дегидроциклизации алканов. В результате на катализаторе в первую очередь протекают процессы превращения нафтеновых углеводородов.

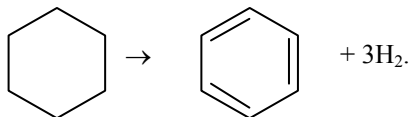
В ряду циклогексаны → циклопентаны → алканы скорость ароматизации снижается. При одних и тех же условиях циклогексаны успевают практически полностью превратиться в ароматические углеводороды, в то время как циклопентаны и алканы всего на 10...15%. Лёгкие фракции имеют незначительное содержание нафтеновых и ароматических углеводородов и, следовательно, высокое содержание алканов C₆. Их циклизация более сложна, чем циклизация алканов C₇ или C₈.

Перед проведением процесса сырьё необходимо предварительно подготовить. Содержание в сырьё сернистых соединений должно быть минимальным, так как катализаторы, особенно платиновые, очень чувствительны к ним. Помимо их дезактивации, выражающейся в снижении октанового числа получаемого бензина и выхода ароматических углеводородов, в присутствии сернистых соединений наблюдается усиление крекирующих (расщепляющих) свойств катализатора. Это проявляется в процессе работы в повышенном выходе газа и кокса. Органические соединения азота в условиях риформинга реагируют с образованием аммиака. Адсорбируясь на кислотных центрах и блокируя их, аммиак подавляет все реакции, протекающие с участием кислотных центров катализатора, в том числе и реакции дегидроциклизации парафинов.

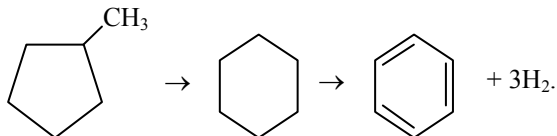
Подготовка сырья риформинга включает ректификацию и гидроочистку. Ректификация используется для выделения определённых фракций бензинов в зависимости от назначения процесса. При гидроочистке из сырья удаляют примеси (сера, азот и другие вещества), отравляющие катализаторы риформинга.

Каталитический риформинг – это сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, позволяющие коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства. Рассмотрим целевые реакции, служащие основой данного процесса.

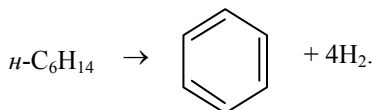
1. Дегидрирование шестичленных циклоалканов



2. Дегидроизомеризация пятичленных циклоалканов

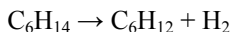


3. Ароматизация (дегидроциклизация) алканов

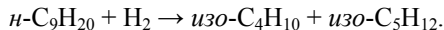


Все указанные реакции протекают с поглощением значительного количества теплоты.

В качестве побочных реакций возможно протекание дегидрирования алканов в олефины



и гидрокрекинг алканов



Для подавления вторичных реакций процесс ведут с рециркуляцией выделяющегося водорода.

Процессы каталитического риформинга осуществляются в присутствии бифункциональных катализаторов. С одной стороны, катализатор должен обладать способностью осуществлять реакции дегидрирования шестичленных нафтеновых углеводородов, а, с другой стороны, ускорять реакции циклизации и изомеризации. В настоящее время подавляющее большинство установок каталитического риформинга работает с использованием би- и полиметаллических катализаторов. Их основными составными частями являются носитель и активный компонент.

Большое значение в каталитических системах играет носитель активного вещества, называемый матрицей. Матрица должна обеспечивать сохранение каталитических свойств катализатора в условиях высоких температур, предохранять его от воздействия каталитических ядов, создавать определённую форму, гранулометрический состав и необходимую механическую прочность частиц, обеспечивать доступность активных металлов для молекул сырья. Вещество матрицы способствует равномерному распределению активных частиц металлов в порах катализатора и интенсивному протеканию массо- и теплообменных процессов. Оно существенно влияет на термическую стабильность катализатора. Матрица у катализаторов риформинга должна быть активной, выполняющей не только функции подвода к активным металлам молекул сырья и отвода от него продуктов реакций, но и обладать кислотностью, необходимой для протекания изомеризации и циклизации углеводородов. Наиболее часто в качестве матрицы в катализаторах риформинга бензиновых фракций используется активный оксид алюминия. Его достоинствами являются термическая стабильность, относительная лёгкость получения и доступность сырья. Активный оксид алюминия обладает протонными и апротонными кислотными центрами, на которых протекают карбоний-ионные реакции: изомеризация нафтеновых колец, гидрокрекинг парафинов и частичная изомеризация низкомолекулярных парафинов и олефинов. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят

хлор (0,4...2,0 масс. %). Платина на катализаторе ускоряет реакцию гидрирования-дегидрирования и замедляет образование кокса на поверхности. В монометаллических алюмоплатиновых катализаторах содержание платины составляет 0,3...0,8 масс. %.

В последние годы были разработаны биметаллические, а затем полиметаллические катализаторы, обладающие селективностью, повышенной активностью и стабильностью. К биметаллическим катализаторам относят платино-ренийевые и платино-иридиевые, содержащие 0,3...0,4 масс. % платины и примерно столько же рения и иридия. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав или так называемый кластер типа Pt–Re–Re–Pt, который препятствует укрупнению кристаллов платины при длительной эксплуатации процесса. Такие катализаторы характеризуются, кроме высокой термостойкости, повышенной активностью по отношению к диссоциации молекулярного водорода и миграции атомарного водорода. Полиметаллические кластерные катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход продукта.

В таблице 3.2 представлены активности различных катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана. Очевидно, что скорости дегидрирования шестичленных нефтяных углеводородов на платиновых катализаторах риформинга весьма велики и намного превышают скорости их дегидрирования на других металлических и оксидных катализаторах.

Для максимальной активности катализатора металл должен быть хорошо распределён на носителе и иметь возможно минимальный размер частиц ($\sim 10^{-6}$ мм). Высокая дисперсность и наноразмер частиц поддерживаются в течение службы катализатора и во время регенерации.

3.2. Активности катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана (427 °С, 0,7 МПа)

Катализатор	Активность, моль/(г·с)	Катализатор	Активность, моль/(г·с)
34% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0,5	1% Pd/Al ₂ O ₃	200
10% MoO ₃ /Al ₂ O ₃	3	5% Ni/SiO ₂	320
5% Ni/Al ₂ O ₃	13	1% Rh/Al ₂ O ₃	890
5% Co/Al ₂ O ₃	13	0,5 Pt/Al ₂ O ₃ или 0,5% Pt/SiO ₂ –Al ₂ O ₃	1400...4000

Регенерация катализатора риформинга включает следующие этапы: выжиг кокса, оксихлорирование, прокалка, восстановление и сульфидирование (в случае необходимости).

На практике потеря активности катализатора происходит главным образом в результате отложений кокса на поверхности и в порах матрицы. Регенерация катализатора проводится путём выжига в потоке, содержащем кислород, при повышенных температурах.

Рассмотрим влияние основных условий на процесс риформинга. С увеличением *температуры* глубина и скорость реакций гидрообессеривания и гидрирования непредельных углеводородов возрастает. Оптимальная температура процесса риформинга 480...520 °С. Температура окончания кипения сырья может в некоторой степени варьироваться и определяется целями риформинга. Поскольку температура конца кипения риформата, как правило, на 8...10 °С выше, чем у сырья, температура окончания кипения сырья риформинга не должна превышать 200 °С для удовлетворения паспортных данных на бензин.

При повышении общего *давления* в системе растёт парциальное давление водорода, способствующее увеличению глубины гидроочистки, что связано с ростом концентрации реагентов в единице объёма. При этом межрегенерационный период работы и срок службы катализатора возрастает. Снижение давления в реакторах влечёт повышение степени ароматизации парафинового сырья и снижение вклада реакций гидрокрекинга, поэтому процесс риформинга развивается в направлении понижения рабочего давления. Увеличение выхода ароматических углеводородов в свою очередь приводит к росту октанового числа катализата и выхода водорода. Снижение давления с 3 до 1 МПа ведёт к росту выходов аренов и водорода соответственно в 2,0...2,3 и 3 раза. Тем не менее снижение давления ограничено требованиями стабильности работы катализатора. При снижении давления скорость дезактивации катализатора существенно возрастает. Прогресс в создании катализаторов риформинга и модифицировании технологической схемы позволил снизить давление с 3,5...4,0 МПа для платинового катализатора, до 1,2...1,6 МПа для платинорениевого катализатора, а затем, после создания варианта процесса с непрерывной регенерацией катализатора, и до 0,35...0,70 МПа.

Объёмная скорость подачи сырья представляет собой отношение объёма сырья, подаваемого в реактор за один час, к объёму катализатора, находящегося в реакторе. С увеличением объёмной скорости (то есть с уменьшением времени контакта) снижается глубина реакций ароматиза-

ции гидрокрекинга алканов. При этом понизится выход продуктов гидрокрекинга – лёгких углеводородных газов и кокса на катализаторе. Арены будут образовываться преимущественно за счёт реакций дегидрирования цикланов, протекающих значительно быстрее других. В результате повышение объёмной скорости подачи сырья приводит к увеличению выхода риформата, но с пониженным октановым числом и меньшим содержанием аренов. При этом снижается выход ВСГ с более высокой концентрацией водорода, повышается селективность процесса и увеличивается продолжительность межрегенерационного цикла. С другой стороны, при снижении объёмной скорости сырья симбатно снижается производительность установок риформинга по сырью. Оптимальное значение объёмной скорости устанавливают с учётом качества сырья, жёсткости процесса и стабильности катализатора. Обычно объёмная скорость в процессах риформирования бензинов составляет $1 \dots 2 \text{ ч}^{-1}$.

Активность катализатора. Чем выше активность катализатора, тем с более высокой объёмной скоростью можно проводить процесс и глубже очищать сырьё. Для определения активности катализатора сравнивают его обессеривающую способность с обессеривающей способностью эталонного образца. Индекс активности рассчитывают по формуле

$$U_a = \frac{S_0 - S_{\kappa}}{S_0 - S_{\text{э}}},$$

где S_0 – содержание серы в сырье; S_{κ} – содержание серы в гидрогенизате, очищенном на испытуемом катализаторе; $S_{\text{э}}$ – содержание серы в гидрогенизате, очищенном на эталонном катализаторе.

Кратность циркуляции ВСГ определяется как отношение объёма циркулирующего ВСГ, приведённого к нормальным условиям, к объёму сырья, проходящего через реакторы в единицу времени. Концентрация водорода в циркулирующем водородсодержащем газе влияет на необходимую кратность ВСГ к сырью и парциальное давление водорода в реакторе. Она может колебаться в пределах от 65 до 85%, в зависимости от состава сырья, содержания кокса и хлора на катализаторе риформинга.

Содержание хлора в катализаторе. Стабильная активность катализаторов процесса риформинга, кислотным промотором которого является хлор, возможна только при его достаточном содержании на катализаторе и низкой влажности в реакционной системе. Объёмное содержание влаги в циркулируемом ВСГ поддерживается обычно на уровне $10 \dots 30 \cdot 10^{-6}$. Хлорирование и дехлорирование носителя катализатора является равно-

весным процессом: содержание хлора в катализаторе зависит от мольного отношения водяной пар : хлороводород в газовой фазе.

Потери хлора катализатором при его окислительной 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 350...50 °С. Для поддержания оптимальной концентрации хлора в катализаторе в сырьевом цикле хлор можно подавать периодически или непрерывно с дозировкой 1...5 мг/кг сырья (в виде хлорорганических соединений, например CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$).

Рассмотрим основные технологии процесса каталитического риформинга. В настоящее время в мировой промышленности используются процессы риформинга со стационарным слоем катализатора и непрерывной регенерацией катализатора.

Установки риформинга со стационарным слоем катализатора рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение 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. Сырьё установок подвергается предварительной глубокой гидроочистке от сернистых, азотистых и других соединений, а в случае переработки бензинов вторичных процессов – гидрированию алкенов. Установки риформинга подобного типа включают следующие блоки: гидроочистки сырья, очистки ВСГ, реакторный, сепарации газа и стабилизации катализата. Технологическая схема установки каталитического риформинга (без блока гидроочистки сырья) со стационарным слоем катализатора приведена на рис. 3.9.

Гидроочищенное и осушенное сырьё смешивают с циркулирующим ВСГ, подогревают в теплообменнике, затем в секции печи П-1 и подают в реактор Р-1. На установке имеется 3...4 адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. Катализатор распределяют по реакторам неравномерно, в первом – наименьшее количество, в последнем – наибольшее. На выходе из последнего реактора смесь охлаждают в теплообменнике и холодильнике до 20...40 °С и направляют в сепаратор высокого давления С-1 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата.

Технологическая схема установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора приведена на рис. 3.10.

Четыре реактора риформинга (P-1) располагают друг над другом и связывают между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реактора четвёртой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом его подают в бункер закоксованного катализатора узла регенерации.

Регенератор (P-2) представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделённый на три технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода менее 1% производят выжиг кокса, в среднем при содержании кислорода 10...20% и подаче хлорорганического соединения – окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливают в токе сухого воздуха. Разобшение 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 его подают в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ.

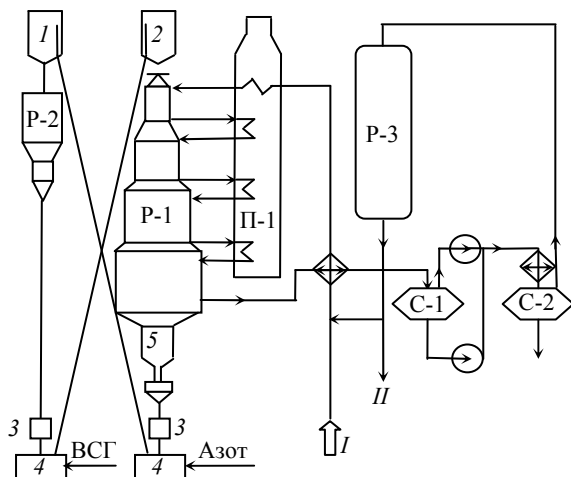


Рис. 3.10. Схема установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора:

1 – бункер закоксованного катализатора; *2* – бункер регенерированного катализатора; *3* – шлюз; *4* – дозаторы; *5* – разгрузочное устройство;
I – гидроочищенное сырьё; *II* – ВСГ

Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья. Поскольку процесс проводят при пониженном давлении (0,9...0,4 МПа), на установках каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора применяют иную, чем в схеме на рис. 3.9, систему операции ВСГ: катализат после реакторов и сырьевого теплообменника подают в сепаратор низкого давления С-1. Выделившиеся в нём газовую и жидкую фазы соответственно компрессором и насосом направляют в сепаратор высокого давления С-2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода. Стабилизацию нестабильного катализата осуществляют по схеме, аналогичной приведенной на рис. 3.9.

Невозможность бесперебойного снабжения водородом механизмов гидрокрекинга, гидроочистки, изомеризации, а также поддержания точной температуры всех печей реактора установки – две основные проблемы риформинга, негативно сказывающиеся на качестве конечной продукции. Решить их эффективно можно путём установки системы оптимизации печей. Такая система обеспечивает точное реагирование температуры на выходе каждой печи. Совместно с этой системой рекомендуется установка специальных контрольно-измерительных приборов, гарантирующих корректное измерение параметров, характеризующих работоспособность оборудования.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назначение и сущность процесса риформинга.
2. Характеристика сырья процесса в целях получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов.
3. Предварительная подготовка сырья риформинга.
4. Химизм процесса риформинга.
5. Характеристика катализаторов риформинга.
6. Промоторы на основе хлора.
7. Определение активности катализаторов риформинга.
8. Основные технологические факторы, влияющие на выход и качество продуктов риформинга.
9. Технологическая схема установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора.
10. Технологическая схема установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора.

3.4. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Каталитический крекинг – наиболее массовый термокаталитический процесс переработки нефтяной фракции 360...550 °С. Это базовый процесс в схемах глубокой переработки нефти с получением высокооктано-

вого бензина, газа для синтеза алкилбензина, компонентов дизельного топлива и сырья для получения технического углерода. С химической точки зрения каталитический крекинг – это процесс, где оптимально используются ресурсы водорода исходного сырья при частичном выводе углерода и получении преимущественно ароматических и изоалкановых углеводородов.

Ещё в 20-х гг. XX в. 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 и т.д.) идея не нашла промышленного внедрения. Первая промышленная установка по каталитическому крекингу керосино-газойлевых фракций, которая была пущена в США в 1936 г., представляла собой периодически регенерируемый процесс со стационарным слоем катализатора из природной глины. Активному внедрению каталитического крекинга в промышленность способствовало создание в 1940 г. эффективного синтетического катализатора с большим сроком службы на основе алюмосиликатов (установки Э. Гудри). В настоящее время в США работает более 140 установок каталитического крекинга общей мощностью около 200 млн. т/год, т.е. 30% от мощности первичной перегонки нефти. Россия пока значительно отстаёт в этом отношении и имеет установки мощностью примерно 6% от мощности установок первичной перегонки нефти.

Рассмотрим совокупность показателей, характеризующих качество сырья для данного процесса.

По фракционному составу. Установки каталитического крекинга работают на трёх видах сырья – прямогонном, смешанном и остаточном. Рассмотрим пять типичных вариантов получения сырья.

1. Типовое получение прямогонного вакуумного газойля с пределами выпаривания 350...500 °С с последующей его гидроочисткой и крекингом.

2. Отличается от предыдущего варианта тем, что гудрон после глубокой вакуумной перегонки коксуют и фракцию коксования 350...500 °С смешивают с прямогонным вакуумным газойлем до гидроочистки.

3. В отличие от предыдущего варианта вместо коксования гудрон подвергают деасфальтизации и полученный деасфальтизат, минуя гидроочистку, подают на крекинг вместе с вакуумным газойлем.

4. Аналогичен первому варианту по основному потоку, но часть мазута (10...20% от вакуумного газойля), минуя глубокую вакуумную перегонку и гидроочистку, подаётся на крекинг. Поэтому этот вариант применим для несернистых и малосернистых мазутов.

5. Крекинг только мазута, прошедшего очистку от серы, называемую гидродесульфурризацией.

По групповому составу сырьё каталитического крекинга предпочтительно парафино-нафтовое, поскольку оно даёт больший выход бензина и меньше кокса (табл. 3.3). В большинстве вакуумных дистиллятов, используемых в промышленности, содержание парафиновых углеводородов находится в пределах 15...30%, нафтовых 20...30%, ароматических 15...60%. Ароматические углеводороды в сырье нежелательны, поскольку дают большой выход кокса.

Наиболее коксогенными факторами, характеризующими качество сырья, являются содержание смол и коксуемость. Для вакуумного газойля содержание смол в сырье должно быть не более 1,5%, а коксуемость не превышать 0,3%. Олефины также дают много кокса, поэтому вторичное сырьё, в частности, газойль замедленного коксования добавляют в количестве не более 25% от прямогонного сырья.

Наличие примесей в сырье оказывает негативное влияние на активные свойства катализаторов. К примесям относятся асфальтены, полициклическая ароматика, металлы и азот.

Первые два типа примесей вызывают обратимую дезактивацию катализатора, который легко регенерируется выжиганием кокса. Металлы, главным образом ванадий и никель, и азот дезактивируют катализатор необратимо.

Металлы, откладываясь в порах катализатора, экранируют активные (кислые) центры, а отложившийся в порах металл способствует газообразованию. Норма на содержание металлов для вакуумного газойля составляет не более 1,6 мг/кг.

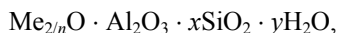
3.3. Влияние группового углеводородного состава вакуумного газойля на выход продуктов крекинга (катализатор цеолитсодержащий, температура 538 °С)

Выход продуктов	Сырьё		
	парафиновое	нафтовое	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	73,0	70,0	54,2
Лёгкий газойль	5,0	10,0	20,0
Тяжёлый газойль	2,0	5,0	10,0
Кокс	4,8	5,4	6,3

Из всех соединений азота самыми сильными ядами катализатора являются азотистые основания (анилин, пиридин, хинолин), потому что они нейтрализуют кислые центры катализатора, и он безвозвратно теряет свои активные каталитические свойства. При содержании в сырье 0,2% азотистых оснований выход бензина (основной показатель активности катализатора) снижается на 4...5%.

Сера сама по себе вредной примесью в процессе не является, однако способствует коксообразованию. При этом при выжиге кокса она образует оксиды серы, отравляющие атмосферу, а также переходит в продукты крекинга, требующие после этого гидроочистки. Поэтому в настоящее время широко используется предварительная гидроочистка сырья крекинга до содержания серы 0,3...0,4%.

Катализаторы процесса крекинга – это сложные многокомпонентные системы. Они состоят из матрицы (носителя), в качестве которой применяют аморфный алюмосиликат или оксид алюминия. Активным компонентом выступает цеолит (3...25%) с размером входных окон 0,74 нм и внутренних полостей 1,2 нм. Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трёхмерной кристаллической структурой общей формулы



где n – валентность катиона металла Me ; x – мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, которое называется силикатным модулем; y – число моль воды.

Вспомогательные добавки улучшают или придают некоторые специфические физико-химические и механические свойства цеолитсодержащим алюмосиликатным катализаторам (ЦСК) крекинга.

В качестве промоторов, ускоряющих регенерацию закоксованного катализатора, применяют обычно платину, нанесённую в малых концентрациях (менее 0,1 масс. %) непосредственно на катализатор или на оксид алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК. Применение промоторов окисления на основе платины позволяет значительно повысить полноту и скорость сгорания кокса, а также существенно понизить содержание оксида углерода (II) в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание СО над слоем катализатора, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования.

Для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК весьма эффективно применяют технологию каталитического крекинга с подачей в сырьё специальных пассиваторов металлов. Они представляют собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное состояние, например в результате образования соединений типа шпинели.

В последние годы активно внедряются ЦСК с твёрдой добавкой – ловушкой ванадия и никеля, содержащей оксиды кальция, магния, титанат бария и другие, адсорбирующие в 6 – 10 раз больше металлов, чем сам катализатор.

Для улавливания оксидов серы и азота, отравляющих атмосферу, в состав ЦСК вводят твёрдую добавку оксида магния или кальция. При этом катализатор становится переносчиком оксидов серы из регенератора в реактор по уравнениям реакций:

в регенераторе: $\text{MgO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{MgSO}_4$;

в реакторе: $\text{MgSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$.

Образующийся сероводород, выводимый из реактора вместе с продуктами крекинга, извлекается затем из газов аминной очисткой.

Чтобы повысить механическую прочность ЦСК в состав аморфной матрицы дополнительно вводят тонкодисперсный оксид алюминия. Кроме того, для снижения потерь катализатора от истирания и уменьшения коррозии аппаратуры в системах катализатора в циркулирующий катализатор вводят смазывающие порошки из смеси оксида магния, фосфата и карбоната кальция, реже титаната бария. Эти добавки взаимодействуют при высокой температуре с поверхностью катализатора, в результате чего на ней образуется глянец, способствующий снижению истирания.

Ниже приведены основные показатели катализаторов крекинга.

Активность (или индекс активности) – это выход бензина в процентах на стандартном сырье и в стандартных условиях.

Равновесная активность – это установившаяся в системе в рабочих условиях активность катализатора.

Стабильность – это свойство сохранять активность во времени, а индекс стабильности – это способность сохранять активность в течение 6 ч в стандартных условиях.

Селективность – это отношение выхода бензина к суммарной конверсии сырья, выраженное в процентах (обычно 50...75%).

Термостабильность – это свойство сохранять активность при многократном нагреве катализатора (выжиге кокса).

Паростабильность – это свойство сохранять активность при многократном воздействии водяного пара при 750 °С.

Прочность на истирание или удар – это потеря массы катализатора в стандартных условиях за определённое время.

Регенерация катализаторов ведётся горячим воздухом при температуре 650...750 °С, причём эта температура регулируется количеством дутья при коэффициенте избытка воздуха 1. При этом часть кокса сгорает до CO_2 (теплота сгорания 33 МДж/кг), а остальной кокс – до CO (теплота сгорания 10 МДж/кг). Обычно в продуктах горения кокса мольное соотношение

$$\text{CO}:\text{CO}_2 \approx 1:1.$$

Очень важна вторичная пористая структура катализатора, так как эти поры (эквивалентный диаметр 100...500 нм) должны обеспечить транспорт больших молекул сырья к цеолитным кристаллам.

Для крекинга остаточного сырья катализатор, кроме всего прочего, должен быть стойким к дезактивации металлами, термо- и паростабильным, давать малый выход кокса и быть дешёвым.

Химические превращения углеводородов крекируемого сырья можно представить в следующей последовательности.

1. Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по C—C-связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных углеводородов:

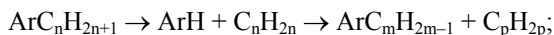
а) крекинг парафинов с образованием низкомолекулярных парафина и олефина:



б) крекинг олефинов с образованием низкомолекулярных олефинов:



в) деалкилирование алкилароматических углеводородов:

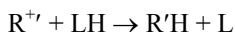
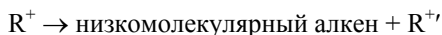
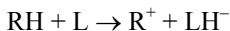


г) крекинг нафтенов с образованием олефинов:



где $n = m + p$.

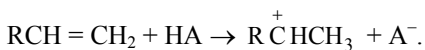
Первичные реакции распада могут осуществляться либо термически по радикально-цепному механизму, либо каталитически на апротонных (люйсовских) центрах алюмосиликатной матрицы ЦСК по реакциям:



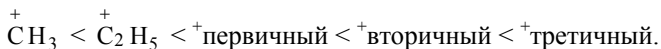
или



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 карбкатионов обуславливает вероятные направления превращений и степень участия их в дальнейших реакциях. Установлено, что стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду:

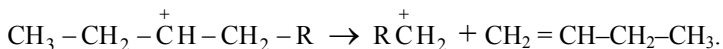


Третичный карбениевый ион является самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изопарафиновых углеводородов, особенно *изо*-бутана, при каталитическом крекинге.

Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад С–С-связи, перенос гидрид-иона (так называемый Н-перенос), изомеризацию, циклизацию, дециклизацию, деалкилирование, алкилирование, полимеризацию, поликонденсацию и другие процессы. Обрыв цепи превращений карбениевых ионов происходит возвратом протона к поверхности катализатора или отнятием электрона от центров Льюиса.

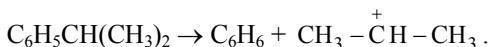
Распад С–С-связи карбений-иона является одной из наиболее важных целевых реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных топливных фракций и $\text{C}_3\ldots\text{C}_4$ углеводородов в газах каталитического крекинга. Для этой реакции применимы следующие правила:

- легче всего разрывается С–С-связь, находящаяся в β -положении по отношению к атому углерода, несущему заряд;
- у образующихся олефинов имеется двойная связь у первого углеродного атома;
- из нескольких возможных вариантов более вероятен β -распад карбений-иона с образованием олефина с меньшей длиной цепи:



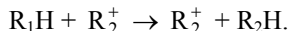
Продукт первичного β -распада – карбений-ион $\text{R}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ может снова крекироваться до образования более стабильных карбкатионов или углеводородов (после отдачи протона или присоединения электрона);

- более выгодным для алкилароматических или алкилнафтаеновых углеводородов является отрыв всей алкильной группы:

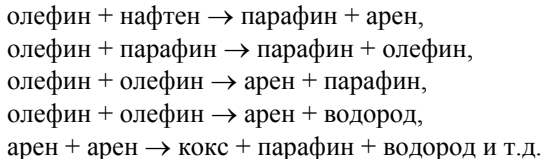


Поскольку образование C^+H_3 и C_2^+H_5 требует высоких энергетических затрат, цепной распад карбкатионов прерывается до образования карбениевых ионов с числом углеродных атомов 3...5.

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

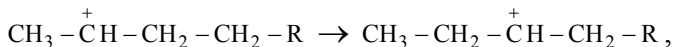


Установлено, что лучшими гидридными донорами являются нафтенy, полициклические нафтенy или нафтенo-ароматические углеводороды, изоалканы и даже олефины. Энергетически более выгоден отрыв гидрид-иона от третичного, затем вторичного и менее выгоден от первичного углеродного атома. Нафтенoвые, алкилароматические и изопарафиновые углеводороды часто содержат третичные атомы углерода и поэтому интенсивно участвуют в реакциях H-переноса. Активными акцепторами гидрид-ионов являются наименее стабильные высоко реакционноспособные карбений-ионы или углеводороды, содержащие несколько π -связей, например диолефины. Именно H-перенос обуславливает повышение выхода топливных фракций и химической стабильности бензинов каталитического крекинга. По H-переносу осуществляются следующие реакции каталитического крекинга:

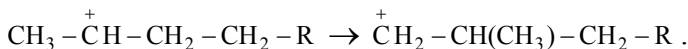


Изомеризация карбениевых ионов является наряду с распадом важной целевой реакцией, повышающей товарные качества продуктов каталитического крекинга. В большинстве случаев изомеризация протекает быстрее, чем крекинг, и потому часто предшествует β -распаду. Сочетание реакций изомеризации и β -распада обуславливает повышенное содержание в продуктах каталитического крекинга углеводородов изостроения.

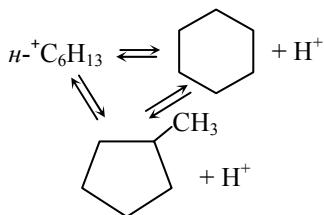
Изомеризация карбениевых ионов может происходить либо путём передачи протона (гидридный сдвиг)



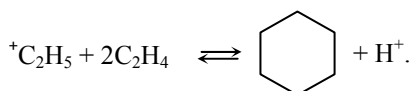
либо метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи



Циклизация и дециклизация как обратимые реакции с участием карбений-ионов протекают через мультиплетную хемосорбцию:



или через диеновый синтез



Пятичленные циклы в условиях каталитического крекинга более устойчивы, чем циклогексаны, которые в этих условиях могут подвергаться дегидрированию в ароматические углеводороды 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.

Полимеризация и алкилирование – реакции, противоположные крекингу, протекают по карбений-ионному механизму. При температуре ниже 400 °С они доминируют над крекингом, а при высоких температурах равновесие смещается в сторону деполимеризации и деалкилирования. Конденсация ароматических углеводородов даёт соединения с более высокой молярной массой, вплоть до кокса. При этом ареновый карбений-ион вступает в последовательные реакции присоединения к ароматическим углеводородам и Н-переноса.

Результаты каталитического крекинга определяются такими важнейшими показателями, как конверсия (глубина превращения) сырья, выход и качество целевых продуктов. Глубина превращения сырья – это суммарный выход продуктов, отличающихся от исходного сырья фракционным составом. Целевыми продуктами процесса являются бензин и сжиженный газ.

Рассмотрим важнейшие оперативные, т.е. регулируемые параметры процесса каталитического крекинга, управлением которыми достигается требуемая глубина конверсии и качество целевых продуктов. К таким параметрам относят температуру, время контакта, кратность циркуляции катализатора. Последняя определяется как отношение количеств катализатора к сырью, подаваемых в реактор в единицу времени. Вместо време-

ни контакта часто используют понятие «объёмная» или «массовая скорость подачи сырья» – отношение количества сырья, подаваемого в реактор в единицу времени, к объёму или массе катализатора.

Наиболее значимым и легко регулируемым параметром является *температура*. С её повышением, скорости всех реакций крекинга возрастают пропорционально их энергиям активации. Также важно помнить, что одновременно с каталитическими реакциями может иметь место протекание и нежелательных термических реакций, энергия активации которых выше, чем целевых.

Возможность варьирования *времени контакта* ограничена узкими пределами из-за необходимости поддержания заданной производительности по сырью и требуемой глубины конверсии. Снижение (или увеличение) времени можно компенсировать соответствующим повышением (или понижением) температуры.

Увеличение *кратности циркуляции катализатора* повышает глубину конверсии сырья.

Очевидно, что варьирование оперативных параметров процесса каталитического крекинга изменяет выходные показатели по сложным, экстремальным зависимостям. Это обуславливает необходимость оптимизации технологических параметров с целью достижения высокого качества и максимального выхода целевых продуктов процесса.

Технология процесса каталитического крекинга включает в себя процесс подготовки или облагораживания сырья в целях снижения содержания металлов и коксогенных компонентов до такой степени, чтобы его последующая каталитическая переработка была бы более экономична.

Для этого преимущественно применяется каталитическая гидроочистка вакуумных газойлей и более тяжёлого сырья с ограниченным содержанием металлов.

Такая комбинированная каталитическая переработка с предварительной гидроочисткой сырья крекинга имеет ряд преимуществ:

- увеличение выхода целевых продуктов и снижение выхода газойлей и кокса;
- снижение содержания металлов в гидроочищенном сырье и, как следствие, снижение расхода катализаторов крекинга;
- снижение содержания сернистых и азотистых соединений во всех жидких продуктах и содержания оксидов серы в газах регенерации, в результате чего снижаются выбросы вредных газов в атмосферу;
- частичный гидрокрекинг полициклических аренов и смол сырья с образованием алкилароматических углеводородов с меньшим числом колец, в результате чего снижается коксообразование.

Существенным недостатком комбинированной переработки является увеличение капитальных и эксплуатационных затрат, а также возможность переработки сырья с ограниченным содержанием металлов.

К некаталитической подготовке сырья к каталитическому крекингу относят процессы сольвентной и термоадсорбционной деасфальтизации и деметаллизации.

В процессе сольвентной деасфальтизации с использованием в качестве растворителей C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} или лёгкого бензина ($C_5...C_6$) наряду с деасфальтизацией и обессмоливанием достигаются одновременно деметаллизация, а также частичное обессеривание и деазотирование тяжелых нефтяных остатков, что существенно облегчает последующую их каталитическую переработку.

Процесс термоадсорбционной деасфальтизации заключается в частичных термодеструктивных превращениях углеводородов и гетероорганического сырья и последующей адсорбции образовавшихся соединений на поверхности адсорбентов.

Так называемый процесс 3D (дискриминационная деструктивная дистилляция) подготавливает нефтяные остатки (тяжёлых нефтей, мазутов, гудронов и т.д.) для последующей каталитической переработки путём жёсткого термоадсорбционного крекинга в реакционной системе с ультракоротким временем контакта (доли секунды) циркулирующего адсорбента с нагретым измельчённым сырьём.

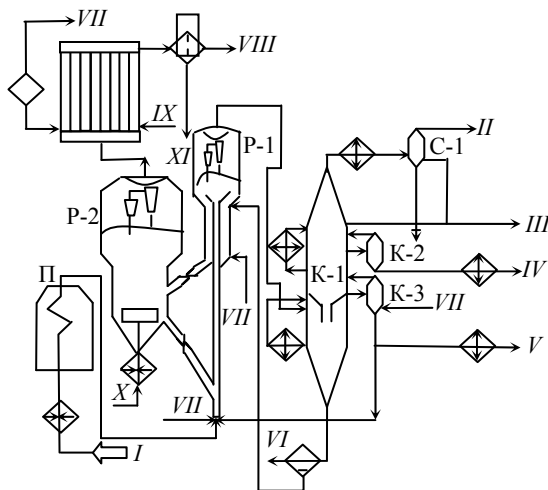


Рис. 3.11. Схема установки каталитического крекинга:

I – гидроочищенное сырьё; *II* – газы на абсорбционно-газофракционирующую установку; *III* – нестабильный бензин на стабилизацию; *IV* – лёгкий газойль;

V – тяжёлый газойль; *VI* – декантат; *VII* – вакуумная перегонка;

VIII – дымовые газы; *IX* – вода; *X* – воздух; *XI* – катализаторная пыль

Рассмотрим технологическую схему процесса каталитического крекинга, приведённую на рис. 3.11. Гидроочищенное сырьё после подогрева в теплообменнике и печи П смешивают с рециркулятом и водяным паром и вводят в узел смешения прямоточного лифт-реактора Р-1. Контактируя с регенерированным горячим ЦСК, сырьё испаряется, подвергается катализу в лифт-реакторе и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя Р-1. Продукты реакции отделяют от катализаторной пыли в двухступенчатых циклонах и направляют в нижнюю часть ректификационной колонны К-1 на разделение. Закоксованный катализатор из отпарной зоны Р-1 по наклонному катализаторопроводу подают в зону кипящего слоя регенератора Р-2, где осуществляют выжиг кокса в режиме полного окисления оксида углерода в диоксид.

Регенерированный катализатор по нижнему наклонному катализаторопроводу поступает в узел смешения лифт-реактора. Воздух на регенерацию нагнетают воздуходувкой. При необходимости его можно нагревать в топке под давлением. Дымовые газы через внутренние двухступенчатые циклоны направляют на утилизацию теплоты (на электрофильтры и котёл-утилизатор). В К-1 для регулирования температурного режима предусмотрены верхнее острое орошение и промежуточные (в средней и нижней частях) циркуляционные орошения. Отбор лёгкого и тяжёлого газойлей осуществляют через отпарные колонны К-2 и К-3. Нижняя часть колонны является отстойником (скруббером) катализаторного шлама, который возвращают в отпарную зону Р-1. Часть тяжёлого газойля подают в узел смешения лифт-реактора как рециркулят. С верха колонны выводят смесь паров бензина, воды и газов крекинга, которую после охлаждения и конденсации разделяют в газосепараторе С-1 на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. Водный конденсат после очистки от сернистых соединений выводят с установки.

При работе установки каталитического крекинга на прямомгонном вакуумном газойле баланс переработки сырья имеет следующий вид.

Газ почти наполовину состоит из «сухой» фракции. Фракция $C_3...C_4$ почти вся состоит из олефинов, причем в ней соотношение

изобутан : бутилены $\approx 1:1$.

Бензин имеет октановое число порядка 78...80. Он содержит до 20% олефинов и 20...40% ароматических углеводородов. Алканы являются в основном изомерами. Продукт используется как базовый компонент авиационных и автомобильных бензинов.

Лёгкий газойль имеет цетановое число 39...41 и содержит 6...12% олефинов, поэтому без гидроочистки использовать его как дизельное топливо не рекомендуется. Содержание ароматических углеводородов дости-

гает 50...60%, что для топлив – нежелательный показатель. Используется как компонент дизельного топлива перед гидроочисткой или как компонент котельного топлива. Если температура конца кипения составляет 310...315 °С, то после гидрирования ароматики из него можно получать топливо Т-6. Тяжёлый газойль представляет собой концентрат ароматических углеводородов (60...80%). Используется как сырьё для получения технического углерода и дистиллятного игольчатого кокса. Применяется также как компонент котельного топлива. Остаток выше 420 °С – это тяжёлый высокоароматизированный продукт, используемый как компонент котельного топлива и как сырьё для коксования.

Выделяют следующие перспективы совершенствования процесса каталитического крекинга.

1. Переход на каталитический крекинг мазутов и гудронов вначале в смеси с вакуумным газойлем, а затем в чистом виде. Задача эта стоит перед отечественной промышленностью, так как за рубежом она уже решена и накоплен большой опыт. В частности, фирма Total ещё в 80-х гг. XX в. построила установки общей мощностью 3,5 млн. т/год, перерабатывающие мазут с коксуемостью до 6% и производившие 27...33% газа, 40...60% бензина и 6,5...8,0% кокса. Связанные с этим сложности заключаются в синтезе нового поколения катализаторов, создании высокофорсированных регенераторов с отводом избыточного тепла, разработке системы регулирования температуры в регенераторе, снижении расхода катализатора и извлечении металлов с него.

2. Разработка металлостойких и термостойких катализаторов с добавкой пассиваторов для этих целей, а также катализаторов, улучшающих выжиг кокса, способствующих дожигу СО в СО₂ над слоем катализатора.

3. Создание высокоэффективного узла контакта катализатора со свежим сырьём, поскольку от степени диспергирования сырья форсунками и от быстроты контакта катализатора с сырьём во многом зависит благоприятный выход конечных продуктов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назначение и сущность процесса каталитического крекинга.
2. Характеристика сырья процесса каталитического крекинга. Показатели качества сырья.
3. Влияние группового углеводородного состава вакуумного газойля на выход продуктов крекинга.
4. Структура, состав и свойства катализаторов крекинга. Модифицирующие добавки к катализаторам.
5. Основы химизма процесса каталитического крекинга.

6. Основные факторы, влияющие на процесс каталитического крекинга.
7. Предварительное гидрооблагораживание сырья.
8. Процессы некаталитической подготовки сырья к каталитическому крекингу.
9. Технологическая схема установки каталитического крекинга.
10. Перспективные процессы каталитического крекинга.

3.5. ВИСБРЕКИНГ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов (особенно глубоковакуумной перегонки) с высоким содержанием асфальтосмолистых веществ, металлов и других гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. Содержание остатков после атмосферно-вакуумной отгонки фракций обессоленных нефтей, перегоняющихся до 480...500 °С, составляет в различных нефтях 15...40%.

Висбрекинг – это процесс крекинга гудрона, проводимый при температурах 450...480 °С и давлении 1,4...3,5 МПа с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива. Висбрекинг можно рассматривать как сравнительно мягкую форму термического крекинга. Связано это с тем, что, во-первых, перерабатывают более тяжёлое, следовательно, легче крекируемое сырьё. Во-вторых, допускаемая глубина крекинга ограничивается началом коксообразования. При относительно невысоких температурах и протекании реакций в жидкой фазе образующиеся крупные радикалы преимущественно стабилизируются, и процесс протекает в направлении уменьшения среднего размера молекул. Таким образом, после отделения газообразных продуктов и бензиновых фракций остаток имеет меньшую вязкость, чем исходное сырьё.

Установлено, что по мере увеличения продолжительности крекинга, вязкость крекинг-остатка вначале интенсивно снижается, достигает минимума, а затем возрастает. Подобный экстремальный характер изменения зависимости вязкости остатка от глубины крекинга можно объяснить следующим образом. В исходном гудроне основным носителем вязкости являются асфальтены «рыхлой» структуры. При малых глубинах превращения происходит термодекструктивный распад боковых алифатических структур молекул сырья, что сопровождается образованием компактных подвижных вторичных асфальтенов с небольшой молярной массой. Именно этим и объясняется снижение вязкости. Последующее возрастание вязкости крекинг-остатка связано с образованием продуктов уплотнения – карбенов и карбоидов, также являющихся носителями вязкости.

Висбрекинг характеризуется невысокой конверсией нефтяных остатков, но позволяет в 10 и более раз снизить вязкость исходного сырья с

целью получения стандартного котельного топлива, и даёт возможность высвободить большую часть прямогонного вакуумного газойля.

Процесс висбрекинга позволяет корректировать структуру выхода продуктов и достичь следующих целей:

- увеличить глубину переработки нефти на 16...18%;
- высвободить дополнительный объём вакуумного газойля;
- увеличить объём топочного мазута;
- повысить выработку автомобильного бензина на 1,4...2,0 масс. %.

Сырьё, поступающее на висбрекинг, состоит из трёх основных классов углеводородов: парафиновых, нафтеновых и ароматических. Считается, что превращение углеводородов разных классов при висбрекинге происходит по радикальному механизму. Легче всего подвергаются крекированию, т.е. расщеплению, парафиновые углеводороды, наиболее устойчивы к температурному воздействию ароматические, а нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение. Скорость распада углеводородов одного и того же класса возрастает с увеличением молярной массы. Поэтому на промышленных установках лёгкое сырьё (керосиногазойлевые фракции) крекируется при более жёстком температурном режиме ~530 °С, а тяжёлое сырьё (гудрон) при более мягком температурном режиме 470...490 °С.

Для крекинга парафиновых углеводородов характерны реакции их распада на более низкомолекулярные компоненты с образованием алкена и алкана. Низкомолекулярные углеводороды $C_2...C_4$ могут также дегидрироваться. Место разрыва, а, следовательно, преимущественное образование тех или иных продуктов реакции, зависит от температуры и давления. Чем выше температура и ниже давление, тем место разрыва углеродной цепи всё больше смещается к её концу и значительно возрастает выход газообразных продуктов. При температуре 400...500 °С разрыв происходит по середине цепи.

При крекинге нафтеновые углеводороды с длинными боковыми цепями ведут себя так же, как парафиновые: с увеличением длины боковой цепи их термическая устойчивость снижается. Для нафтеновых углеводородов наиболее характерны следующие типы превращения при высоких температурах:

- деалкилирование или отщепление боковых алкановых цепей;
- дегидрирование кольца с образованием циклоолефинов и ароматических углеводородов;
- частичная или полная дециклизация полициклических нафтен после деалкилирования;
- распад моноциклических нафтен на олефины или парафиндиолефины.

Ароматические углеводороды наиболее термически устойчивы. Поэтому они накапливаются в жидких продуктах крекинга тем в больших количествах, чем выше температура процесса. Лишённые боковых цепей ароматические углеводороды, так же как и алкилированные углеводороды с короткими боковыми цепями, практически не подвергаются распаду. Единственным направлением их превращений является конденсация с выделением водорода. В результате происходит накопление полициклических углеводородов. В результате конденсации бензола, нафталина и других голаядерных углеводородов образуются дифенил, динафтил и подобные им углеводороды. Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями способны деалкилироваться. Если длина цепи алкилированного ароматического углеводорода значительна, то по термической стабильности он приближается к парафиновому углеводороду.

Рассмотрим влияние различных факторов на параметр снижения вязкости. *Давление* существенного влияния на процесс висбрекинга не оказывает, если крекинг тяжёлых нефтепродуктов протекает в жидкой фазе при температуре 420...480 °С. Влияние давления повышается, как только образующиеся продукты распада или исходное сырьё переходят в паровую фазу (480...500 °С). Обычно при крекинге остаточного сырья применяют давление в 1,5...2,5 МПа. Это позволяет вести процесс в жидкой фазе, а также быстро выводить из реакционного змеевика первичные продукты распада – газойлевые фракции, не давая им разлагаться на газ и бензин. С повышением давления увеличивается количество продуктов уплотнения.

Температура и продолжительность крекинга являются факторами, при определённых условиях взаимозаменяемыми. Увеличивая температуру крекинга и уменьшая продолжительность времени пребывания в зоне высоких температур, можно получить ту же глубину разложения сырья, что и при более мягкой температуре, но с большей длительностью крекинга. В общем виде процесс висбрекинга представляет собой совокупность реакций разложения и уплотнения молекул. При уменьшенных температурах (420...450 °С) преобладают реакции полимеризации и уплотнения, а при более высоких (450...500 °С) – реакции расщепления. С повышением температуры скорость обеих реакций возрастает. Однако скорость реакций разложения увеличивается значительно быстрее, чем реакций уплотнения, и эта разница будет тем больше, чем выше температура.

Действие температуры наблюдается в широком диапазоне глубины превращения гудрона и объясняется разным значением энергии активации реакций распада и уплотнения. При этом температурные градиенты скоростей этих реакций соответственно равны 15 и 28 °С, т.е. реакции уплотнения значительно менее чувствительны к температуре, чем реакции рас-

пада. Таким образом, процесс термокрекинга остаточных фракций целесообразно вести при повышенных температурах. С повышением температуры крекинга выход продуктов уплотнения уменьшается, а продуктов распада (особенно газа и бензина) возрастает. От температуры крекинга зависит вязкость получаемого остатка висбрекинга. Температурный предел 500...510 °С считается оптимальным для снижения вязкости остатка висбрекинга при глубине крекинга 20% и более.

Снижение вязкости при висбрекинге происходит за счёт разложения крупных молекул на более мелкие с образованием газа, низкооктанового бензина с высоким содержанием непредельных углеводородов и средних дистиллятных фракций. Наряду с дистиллятными фракциями, образуется значительное количество газа и продуктов уплотнения, которые, оседая на стенках аппаратуры и трубопроводов, приводят к быстрому её закоксованию. Для увеличения выхода средних фракций и уменьшения коксоотложений весьма эффективны мероприятия, замедляющие реакции уплотнения, но не влияющие на скорость реакций разложения. К таким мероприятиям относят:

- исключение рециркуляции средних дистиллятных фракций;
- подача турбулизаторов для предотвращения коксоотложений в трубопроводах и аппаратуре;
- подача водяного конденсата в среднюю часть реакционного змеевика печи;
- подача антикоксообразующих реагентов.

Использование водяного конденсата в качестве турбулизаторов препятствует коагуляции и уплотнению основных коксообразующих компонентов – асфальтенов, тем самым снижая коксообразование и турбулизируя поток, препятствует отложению продуктов уплотнения на стенках трубопроводов и аппаратуры. Наибольшее снижение вязкости наблюдается при висбрекинге фракций, имеющих высокую исходную вязкость (фракции, выкипающие в пределах температур выше 490 °С), для которых коэффициент снижения вязкости составляет 7...10.

Основные направления висбрекинга:

- печной (при высокой температуре 480...500 °С и коротком времени пребывания 1,5...2,0 мин), получается более стабильный крекинг-остаток с меньшим выходом газа и бензина, но с высоким выходом газойлевых фракций;
- висбрекинг с выносной реакционной камерой (с восходящим и нисходящим потоком по способу подачи сырья, при 430...450 °С, 10...15 мин), более экономичен из-за более низкой тепловой нагрузки.

Качественные показатели остатка висбрекинга различных фракций западносибирской нефти (фракции, выкипающие выше 200 °С) представлены в табл. 3.4.

3.4. Качественные показатели остатка висбрекинга различных фракций западносибирской нефти

Температура кипения исходного сырья, °С	Содержание асфальтенов, масс. %	Вязкость сырья
400...490	Отсутствуют	2,6
490...540	Следы	46,2
>400	3,2	18,6
>540	7,6	783,0

Наибольшее снижение вязкости наблюдается при висбрекинге фракций, имеющих высокую исходную вязкость (фракции, выкипающие в пределах температур выше 490 °С), для которых коэффициент снижения вязкости 7...10. Как видно, повышение температуры более 450...470 °С не приводит к существенному снижению вязкости, но, как правило, вызывает ускорение закоксовывания технологического оборудования.

Технологическая схема типовой установки печного висбрекинга гудрона приведена на рис. 3.12.

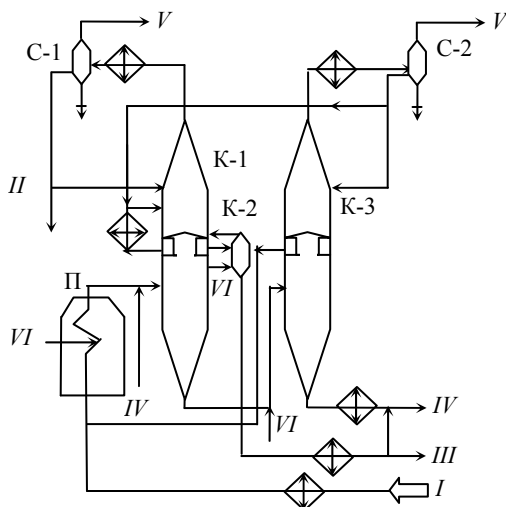


Рис. 3.12. Схема установки висбрекинга гудрона:

I – сырьё; *II* – бензин на стабилизацию; *III* – керосино-газойлевая фракция;

IV – висбрекинг-остаток; *V* – газы на газофракционирующую установку;

VI – водяной пар

Остаточное сырьё (гудрон) прокачивают через теплообменник, где нагревают за счёт тепла отходящих продуктов до 300 °С и направляют в нагревательно-реакционные змеевики параллельно работающих печей. Продукты висбрекинга выводят из печей при температуре 500 °С, охлаждают подачей висбрекинг-остатка до 430 °С и направляют в нижнюю секцию ректификационной колонны К-1. С верха этой колонны отводят парогазовую смесь, которую после охлаждения и конденсации в конденсаторах-холодильниках подают в газосепаратор С-1, где разделяют на газ, воду и бензиновую фракцию. Часть бензина используют для орошения верха К-1, а балансовое количество направляют на стабилизацию. Из аккумулятора К-1 через отпарную колонну К-2 выводят фракцию лёгкого газойля (200...350 °С) и после охлаждения в холодильниках направляют на смешение с висбрекинг-остатком или выводят с установки. Часть лёгкого газойля используют для создания промежуточного циркуляционного орошения К-1. Кубовая жидкость из К-1 поступает самотёком в колонну К-3. За счёт снижения давления с 0,4 до 0,10...0,05 МПа и подачи водяного пара в переток из К-1 в К-3 происходит отпарка лёгких фракций. Парогазовая смесь, выводимая с верха К-3, после охлаждения и конденсации поступает в газосепаратор С-2. Газы из него направляют к форсункам печей, а лёгкую флегму возвращают в колонну К-1. Из аккумулятора К-3 выводят тяжёлую флегму, которую смешивают с исходным гудроном, направляемым в печи. Остаток висбрекинга с низа К-3 после охлаждения в теплообменнике и холодильниках выводят с установки. Для предотвращения закоксовывания реакционных змеевиков печей в них предусматривают подачу турбулизатора – водяного пара на участке, где температура потока достигает 430...450 °С.

Полученный на установках висбрекинга газ характеризуется значительным содержанием CH_4 и C_2H_6 и умеренным содержанием непредельных углеводородов (25...30%) и обычно используется после очистки от сероводорода в качестве топлива. Выход газа на сырьё составляет 1,5...2,5%. Часто вакуумные отгоны продуктов висбрекинга используются как компонент сырья для каталитического крекинга. Иногда остаток висбрекинга направляется на получение водорода, синтез-газа или в производство битума. И всё же в основном остатки висбрекинга используются как котельное топливо или его компоненты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назначение и сущность процесса висбрекинга.
2. Основы химизма термопревращений тяжёлого нефтяного сырья.
3. Основы механизма термического превращения гудрона.

4. Характеристика сырья и продуктов процесса висбрекинга.
5. Основные факторы, влияющие на процесс висбрекинга.
6. Состав и свойства бензина висбрекинга, направления его использования.
7. Характеристика и возможные направления использования остатка висбрекинга.
8. Разновидности процесса висбрекинга.
9. Схема установки висбрекинга гудрона.
10. Конструктивные отличия печей висбрекинга и установок атмосферно-вакуумной перегонки.

Данное учебное пособие включает вопросы, связанные с химией и технологией нефтяного дела в широком понимании. Основные задачи, поставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью в настоящее время, – это увеличение объёма производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и повышение качества. Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, безусловно, требует изменения технологии переработки нефти.

В предлагаемом пособии представлены краткие сведения о роли нефти в современном мире, об основных нефтяных месторождениях, данные о химическом и фракционном составе нефтей, о химической и технологической классификации нефтей. Из химических свойств рассматриваются только те, которые необходимы при изучении химизма процессов переработки нефтяного сырья.

Поскольку всё большее значение приобретают каталитические процессы, в пособии рассматриваются как основные методы первичной, так и вторичной переработки нефти. Приводятся данные о пиролизе, изомеризации лёгких парафинов, риформинге бензиновых фракций, каталитическом и термическом крекинге в целях получения высокооктановых компонентов топлив.

1. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учебник / В. Д. Рябов. – 2-е изд., испр. – М. : ИД «ФОРУМ», 2009. – 336 с.
2. Ахметов, С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива : учебное пособие / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2007. – 312 с.
3. Виржичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа : учебное пособие / С. В. Виржичинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Сиюшин. – М. : ИД «ФОРУМ», 2009. – 400 с.
4. Ахметов, С. А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие. Ч. 1 / С. А. Ахметов. – Уфа : УНГТУ, 1997. – 279 с.
5. Ахметов, С. А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие. Ч. 2 / С. А. Ахметов. – Уфа : УНГТУ, 1997. – 304 с.
6. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости : учебное пособие / В. В. Остриков, С. А. Нагорнов, О. А. Клеймёнов и др. – Тамбов : ТГТУ, 2008. – 304 с.
7. Корзун, Н. В. Химия нефти : учебное пособие / Н. В. Корзун, Р. З. Магарил. – Тюмень : ТГНГУ, 2004. – 93 с.
8. Бойко, Е. В. Химия нефти и топлив : учебное пособие / Е. В. Бойко. – Ульяновск : УлГТУ, 2007. – 60 с.
9. Трушкова, Л. В. Расчёты по химии и технологии нефти и газа : учебное пособие / Л. В. Трушкова. – Тюмень : ТГНГУ, 2001. – 76 с.
10. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций : учебно-методический комплекс : в 2 ч. / сост. С. М. Ткачев. – Ч. 1. Курс лекций. – Новополюцк : ПГУ, 2006. – 345 с.
11. Ильичёв, И. С. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза : электронный учебно-методический комплекс / И. С. Ильичёв, М. А. Лазарев, А. А. Щепалов. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2010. – 163 с.
12. Капустин, В. М. Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : КолосС, 2007. – 334 с.
13. Сафиева, Р. З. Физико-химические нефти / Р. З. Сафиева. – М. : Химия, 1998. – 448 с.

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТИ	4
1.1. Ресурсы и месторождения нефти	4
1.2. Физические свойства нефти	5
1.3. Химический состав нефти	8
2. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ	16
2.1. Атмосферная перегонка нефти	16
2.1.1. Атмосферная перегонка с однократным испарением	17
2.1.2. Атмосферная перегонка с двукратным испарением	20
2.2. Вакуумная и атмосферно-вакуумная перегонка нефти	24
3. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ	30
3.1. Пиролиз углеводородов	30
3.2. Изомеризация лёгких парафинов	41
3.3. Риформинг бензиновых фракций	47
3.4. Каталитический крекинг	57
3.5. Висбрекинг нефтяных остатков	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	77
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	78

Учебное электронное издание

ЛЕОНТЬЕВА Альбина Ивановна,
БРЯНКИН Константин Вячеславович,
ОРЕХОВ Владимир Святославович,
ЗАРАПИНА Ирина Вячеславовна,
ОСЕТРОВ Александр Юрьевич

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Учебное пособие

Редактор Л. В. Комбарова
Инженер по компьютерному макетированию М. С. Анурьева

ISBN 978-5-8265-1525-9



Подписано к использованию 09.02.2016.
Тираж 100 шт. Заказ № 53

Издательско-полиграфический центр
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14
Тел. 8(4752) 63-81-08
E-mail: izdatelstvo@admin.tstu.ru

**А. И. ЛЕОНТЬЕВА, К. В. БРЯНКИН, В. С. ОРЕХОВ,
И. В. ЗАРАПИНА, А. Ю. ОСЕТРОВ**

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ



Тамбов

**◆ Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ» ◆
2016**