

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»



УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

**по дисциплине «Технология переработки нефти и газа.
Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фрак-
ций» для студентов специальности 1-48 01 03**

Часть 1

Курс лекций

Составитель Ткачев С.М., к.т.н., доцент

Новополоцк 2006

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА. ПРОЦЕССЫ ГЛУБО-
КОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных
энергоносителей и углеродных материалов»

в двух частях

Часть 1. Курс лекций

Составитель: С.М. Ткачев

Новополоцк 2006

УДК 665.63 (675.8)
ББК 35.514
А 11

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

С.В. Покровская, к.х.н., доцент
А.И. Вегера, к.т.н., ОАО «Нафтан»

Рекомендован к изданию методической комиссией технологического факультета

А 11 Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: Учеб.-метод. комплекс для студ. спец. 1-48 01 03 в 2-х ч./Сост.: С.М. Ткачев – ч.1 Курс лекций. – Новополоцк: ПГУ, 2006. – 345 с.

ISBN 5-7501-0296-3

В предлагаемом учебно-методическом комплексе представлены курс лекций (часть 1) и материалы к практическим и семинарским занятиям (часть 2) по курсу «Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций».

В части 1 приведены темы лекционного курса, подробно изложены теоретические основы, технологические схемы и конструкции оборудования для ряда процессов глубокой переработки нефти. Представлены вопросы для текущего контроля по основным темам курса и ориентировочные вопросы к экзамену.

Предназначен для преподавателей и студентов химико-технологических специальностей вузов. Может быть полезен инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей промышленности и смежных отраслей.

УДК 665.63 (675.8)
ББК 35.514

ISBN 5-7501-0296-3

© УО «ПГУ», 2006
© С.М. Ткачев, сост., 2006

Содержание

Предисловие автора	4
Программа лекционного курса	5
Введение	8
1. Термодеструктивные процессы переработки углеводородного сырья	13
1.1 Висбрекинг нефтяных остатков	13
1.2 Пиролиз углеводородов	22
2. Каталитические процессы	42
3. Термокаталитические процессы	60
Каталитический крекинг	61
4. Гидрогенизационные процессы	124
5. Производство высокооктановых бензиновых фракций	168
5.1 Риформинг бензиновых фракций	171
5.2 Изомеризация фракции C ₅ -C ₆	218
6. Переработка углеводородных газов	244
6.1 АГФУ и ГФУ	244
6.2 Алкилирование изобутана олефинами	249
7. Производство водорода	267
7.1 Концентрирование водорода	267
7.2 Получение водорода паровой конверсией	268
8. Производство ароматических углеводородов	281
9. Производство нефтяных битумов	296
10. Контрольные вопросы	331
11. Ориентировочные вопросы к экзамену	341

Предисловие автора

Все увеличивающийся поток информации, изменения в подходах к окружающему миру и, нередко, мнение близких к власти чиновников приводят к росту количества предметов, обязательных для изучения студентами. Это перегружает обучающихся и в конечном итоге к снижает качество получаемого образования. Для его повышения нам рекомендуют ряд методов, в частности, модульный принцип обучения, развитие, так называемой, самостоятельной управляемой работы студентов. В рамках последнего, широко рекламируется создание учебно-методических комплексов (УМК), повсеместное использование рейтинговой системы и тестирования при оценке знаний. Бесспорно, как варианты эти элементы могут и должны использоваться в ВУЗах, однако, на мой взгляд, они не должны считаться панацеей, а только одним из возможных вариантов решения глобальной задачи – повышения качества образования и воспитания специалиста. Кроме того, они не должны ни в коем случае внедряться в учебный процесс под давлением руководящих (зачастую бюрократических) структур. Каждый из перечисленных выше элементов при определенных условиях имеет не только достоинства, но и недостатки.

По моему мнению, УМК для устранения субъективизма должен разрабатываться не отдельным специалистом, а группой преподавателей и проходить тщательную экспертизу. В ином случае мы рискуем либо навязать студенту субъективное понимание вопроса, не всегда соответствующее действительности, либо скатиться на заимствование чужого материала (плагиат). Хорошо, когда помимо УМК студент имеет возможность изучить детали прорабатываемой темы по литературным источникам. Однако в некоторых случаях это невозможно по причине их недоступности. Например, на отечественных нефтеперерабатывающих заводах введены в эксплуатацию ряд новых лицензионных процессов. Имеющаяся в открытой литературе информация отрывочна и скудна. Основываясь на данных заводов (регламенты, данные проектных фирм), преподаватели готовят материал для лекций и практических занятий, который студент не найдет больше нигде. Для самостоятельной проработки его никак нельзя рекомендовать. В этом случае преподаватель должен подробно изложить его в УМК. Однако это очень трудоемкая и объемная работа, которая должна быть защищена авторскими правами и оплачена соответствующим образом. Иначе при распространении его (особенно в электронном виде) такой материал станет после небольшой обработки собственностью практически любого человека.

В представленном УМК приведен материал, в основе которого лежат как литературные, так и промышленные данные. По этой причине считаю его распространение в электронном виде недопустимым. Выражаю большую благодарность специалистам университета (доцентам Хорошко С.И., Покровской С.В., Ермаку А.А.) и промышленных предприятий (Зубовичу В.С., Елизарову А.С., Ельцову И.П. и другим) за совместную разработку части материала, вошедшего в данный УМК.

Программа лекционного курса

№ п	Темы	Краткое содержание лекций	Часы
1	Введение	Роль вторичных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. Глубина переработки нефти, выход светлых нефтепродуктов и моторных топлив. Безотходные энергосберегающие технологии. Комплексы переработки нефти (ЭЛОУ-АВТ, ЛК-6У, ГК-3, Г-43-107, КТ-1, КТ-1/1, КТ-2). Углубление переработки нефти за рубежом. Классификация процессов глубокой переработки нефти.	2
2	Термодеструктивные процессы переработки углеводородного сырья	Научные основы термодеструктивных процессов. Их химизм, механизм, кинетические закономерности и термодинамика. Влияние различных факторов на глубину и скорость протекания термодеструктивных процессов.	1
		Висбрекинг нефтяных остатков. Особенности процесса, используемое сырье, поведение сырьевых компонентов при висбрекинге. Режим проведения процесса, получаемая продукция, различные технологии висбрекинга, их технико-экономические показатели работы, основное оборудование. Комбинирование установок висбрекинга с блоками ВТ и термокрекинга.	2
		Особенности термокрекинга нефтяных фракций и остатков. Сырье, режим работы, получаемая продукция, материальный баланс, технико-экономические показатели процесса, технологическая схема, основное оборудование	1
		Процессы коксования нефтяных остатков, их место в схеме завода. Особенности процесса, используемое сырье, поведение сырьевых компонентов при коксовании. Режим проведения процесса, получаемая продукция, различные технологии коксования, их технико-экономические показатели работы, основное оборудование.	2
		Пиролиз углеводородного сырья. Особенности процесса (химизм, механизм, кинетика, термодинамика). Влияние природы сырья (химический, групповой состав, индекс корреляции) и технологических факторов (температура, давление, продолжительность пребывания в зоне высоких температур, расход водяного пара и т.п.) на выход целевой продукции. Режим проведения процесса, получаемая продукция, различные технологии пиролиза, их технико-экономические показатели работы, основное оборудование. Блок схема установки пиролиза. Технологическая схема секции пиролиза и первичного фракционирования	2
3	Термокаталитические процессы	Термокаталитические процессы в нефтепереработке и нефтехимии. Каталитический крекинг нефтяного сырья. Научные основы процесса, кислотные свойства катализаторов и их связь с механизмом реакций, химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов. Используемые катализаторы, их состав и назначение вводимых модификаторов.	3

		Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, кратность циркуляции катализатора, давление и т.п). Технологические схемы современных установок каталитического крекинга. Режим проведения процесса, получаемая продукция, различные технологии каталитического крекинга, их технико-экономические показатели работы, основное оборудование.	2
		Состав современного комплекса каталитического крекинга. Процесс термоадсорбционной очистки нефтяных остатков ART.	1
4	Гидрогенизационные процессы	Разновидности гидрогенизационных процессов и их роль в производстве топлив. Научные основы процесса, состав и свойства катализаторов, их связь с механизмом реакций. Химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов.	4
		Гидроочистка и гидрокрекинг нефтяных фракций. Используемые катализаторы. Факторы, влияющие на процессы (сырье, температура, кратность циркуляции ВСГ, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п). Технологические схемы современных установок. Режим проведения процессов, получаемая продукция, различные технологии, их технико-экономические показатели работы, основное оборудование.	3
		Гидродепарафинизация нефтяных фракций. Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, кратность циркуляции ВСГ, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п). Технологические схемы современных установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, различные технологии, их технико-экономические показатели работы, основное оборудование.	1
5	Производство высокооктановых бензинов	Каталитический риформинг Научные основы процесса, состав и свойства катализаторов, их связь с механизмом реакций. Химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов. Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, кратность циркуляции ВСГ, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п). Технологические схемы современных установок (со стационарным слоем катализатора, НРК, дуалформинг). Режим проведения процесса, получаемая продукция, различные технологии, их технико-экономические показатели работы, основное оборудование.	4
		Изомеризация легкой бензиновой фракции Научные основы процесса, состав и свойства катализаторов, их связь с механизмом реакций. Химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов. Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, кратность циркуляции ВСГ, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п). Технологические схемы современных установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, различные технологии, их технико-экономические показатели работы, основное оборудование.	2

		Адсорбционное извлечение н-алканов. Научные основы процесса. Применяемые адсорбенты. Технологические схемы установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, различные технологии и их комбинирование с установками изомеризации легких бензиновых фракций.	2
6	Переработка углеводородных газов	Разделение углеводородных газов АГФУ и ГФУ. Технологические схемы установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, технико-экономические показатели работы, основное оборудование.	2
		Переработка бутан-бутиленовой фракции. Процессы производства МТБЭ. Технологические схемы современных установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование. Алкилирование изобутана олефинами. Применяемые катализаторы. Технологические схемы современных установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.	4
		Переработка пропан-пропиленовой фракции. ДИПЭ. Полимербензин	4
7	Производство водорода	Способы выделения чистого водорода. Метод и технология короткоциклового адсорбции (PSA)	2
		Паровой риформинг углеводородного газа. Научные основы процесса, состав и свойства катализаторов. Химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов. Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, соотношение вода/углерод, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п). Технологические схемы современных установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.	2
8	Производство ароматических углеводородов	Состав комплекса получения индивидуальных ароматических углеводородов, назначение установок. Экстракция ароматических углеводородов. Технологические схемы блоков экстракции. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.	1
		Переработка толуола, ароматических углеводородов C ₉ и выше. Процессы каталитического деалкилирования (Детол) и трансалкилирования (Таторей). Технологические схемы современных установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.	2
		Разделение ксилольной фракции на индивидуальные компоненты, четкая ректификация, низкотемпературная кристаллизация параксилола, его адсорбционное извлечение. Технологическая схема процесса Parex, режим и особенности конструкции основного оборудования, получаемая продукция.	1
9	Производство нефтяных битумов	Научные основы процесса. Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, соотношение давление, расход воздуха и т.п). Технологические схемы современных установок. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.	4
		Итого: за семестр	54

ВВЕДЕНИЕ

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность играет важную роль в экономике любой страны, в том числе и Республики Беларусь. Поэтому развитие данной отрасли и мероприятия по совершенствованию существующих технологий являются чрезвычайно важными.

Безудержное использование природных ресурсов земли привело к тому, что по данным OMCS (консультационная служба нефтяного рынка) человечеством добыто уже 129 миллиардов м³ нефти (осталось примерно столько же). Мировое потребление нефти составляет более 4 миллиардов м³/год, прирост же разведываемых запасов 0,95 миллиардов м³/год. Нетрудно сделать прогноз, что нефти хватит только на 40-50 лет, а если предположить, что темпы ее потребления будут возрастать, то и того меньше.

Увеличение глубины переработки нефти – наиболее актуальная проблема в современной нефтепереработке. Ее необходимость обуславливается опережающим ростом потребности в моторных топливах по сравнению с возможностями нефтедобычи. По литературным данным, среднегодовой прирост количества легковых автомобилей составляет около 9%, а мировое потребление бензина достигло 840 млн. т в год. Повышается также и потребление дизельного топлива – основного энергоносителя для тяжёлых грузовых автомобилей, железнодорожного транспорта, автобусов и автотранспортных средств, эксплуатируемых вне дорог (приблизительно на 2% в год). В таблице 1 приведены темпы роста потребления нефтяных топлив по регионам мира.

Таблица 1 - Среднегодовой рост потребления нефтяных топлив по регионам мира в период с 1997 по 2010 год

Наименование нефтепродукта	Среднегодовой рост потребления, %		
	Северная Америка	Европа	Развивающиеся страны Азии
Нефть	1,4	0,7	3,5
Бензины	1,8	0,9	6,6
Дизельные топлива	2,4	1,5	4,9
Реактивные топлива	2,9	3,8	4,0

Если в качестве топлива для выработки тепловой и электрической энергии возможно и экономически целесообразно использовать твёрдые горючие ископаемые и природный газ, то моторные топлива в настоящее время вырабатываются практически только из нефти и газового конденсата. Для решения данной проблемы основными вторичными процессами выступают каталитический крекинг и гидрокрекинг. Крекирующие процессы занимают доминирующее положение среди вторичных процессов нефтепереработки (таблица 2).

Таблица 2 – Доля вторичных процессов на нефтеперерабатывающих заводах развитых стран (% от первичной переработки) на 1995 год

Процессы	США	Япония	Великобритания	Германия
Термические процессы	12,6	1,7	10,7	15,9
Каталитический крекинг	37,9	8,4	17,5	8,2
Каталитический риформинг	22,5	10,2	16,1	16,3
Гидроочистка	39,9	29,9	36,9	34,0
Гидрообессеривание	14,2	33,3	7,3	17,7
Гидрокрекинг	7,2	0,8	2,3	4,9
Алкилирование	5,1	0,1	1,5	0,3
Изомеризация	1,3	0,1	1,3	0,5
Всего	141,1	87,3	94,1	97,9

Конец прошлого и начало нового столетия ознаменовались резким изменением требований к качеству автомобильных бензинов и дизельных топлив. Это обусловлено стремлением людей уменьшить отрицательное воздействие, оказываемое выбросами от двигателей внутреннего сгорания (ДВС) на окружающую среду и человека.

После отказа от применения для повышения октанового числа бензинов тетраэтилсвинца ограничениям подвергается содержание в них сернистых соединений и ароматических углеводородов. За первые десять лет 21 века автомобильные бензины претерпят большие изменения, чем за предыдущие 50-60 лет. Законодателем в этом направлении являются США, которые могут быть названы бензиновой страной из-за своеобразной структуры потребления топлив для ДВС. В соответствии с законом о чистом воздухе в потребляемых на территории США бензинах общее содержание ароматических углеводородов не должно превышать 25-28%, а бензола - 1,0%. Выполнение этих и других требований в ограниченный промежуток времени для многих стран мира просто невозможно. Даже в богатых странах Европы принят план поэтапного выхода на уровень этих норм. В соответствии с ним с января 2000 года (нормы Евро-3) страны Европы перешли на автомобильные бензины, содержащие ароматические углеводороды в количествах не превышающих 42%, а бензола не более 1,0%. По нормам Евро-4 (2005 год) и Евро-5 (2010 год) планируется снизить содержание суммы ароматических углеводородов в бензинах сначала до 35,0, а затем до 25,0%.

По совершенствованию качества дизельных топлив большие усилия прилагают европейские страны. В них принята концепция ужесточения требований к этому виду топлива, особенно по содержанию в нем сернистых соединений. В отличие от действующих у нас стандартов, допускающих наличие общей серы в дизельных топливах 0,2 и даже 0,5% мас., в некоторых странах Европы в данном нефтепродукте присутствие серы ограничено 0,005% мас. В дальнейшем очень вероятно снижение этого уровня до 0,0005-0,001% мас. В настоящее время

мя ограниченное число нефтеперерабатывающих заводов в мире может получать дизельное топливо с таким ультранизким содержанием сернистых соединений. Кроме названного показателя в этих топливах предусматривается уменьшение присутствия ароматических углеводородов, 98%-й точки выкипания фракции и повышение цетанового числа (в настоящее время 52 пункта, а в перспективе до 55-58 пунктов).

Отечественные НПЗ уже сейчас освоили выпуск продукции, удовлетворяющей европейским требованиям к экологически чистым дизельным топливам, в том числе и с содержанием общей серы до 0,001% мас. Оно производится в ОАО «Мозырский НПЗ» с середины 2002 года (первые в СНГ), а в ОАО «Нафтан» с 2003 года.

В настоящее время на отечественных НПЗ автомобильные бензины, удовлетворяющие требованиям норм Евро-3, могут выпускаться только в очень ограниченном количестве, так как основным высокооктановым компонентом, производимым на них, является катализат установок риформинга, содержащий в среднем 4-5% бензола и 62-68% суммарных ароматических углеводородов. Поэтому на данных предприятиях предусмотрены и уже реализованы мероприятия, направленные на выделение бензола из катализата риформинга. Это позволит им освоить массовое производство автомобильных бензинов по нормам Евро-3. Переход на выпуск бензинов по нормам Евро-4 и тем более Евро-5 является более дорогостоящим, чем выход на нормы Евро-3, и требует коренного изменения структуры нефтеперерабатывающего предприятия. Для этого на Мозырском НПЗ строится целый комплекс технологических установок, включающий процессы каталитического крекинга, алкилирования изобутана олефинами, получения индивидуальных ароматических углеводородов, изомеризации пентан-гексановой фракции и т.п. Не остается в стороне и ОАО «Нафтан».

Таким образом, особую актуальность на НПЗ в последние годы получили каталитические процессы, предназначенные как для увеличения глубины переработки нефти, так и для получения высококачественных компонентов нефтепродуктов.

Основными направлениями развития нефтеперерабатывающих предприятий в настоящее время являются следующие:

- увеличение глубины переработки нефти;
- комплексность переработки нефти и газа;
- безотходность переработки;
- укрупнение технологических объектов и предприятий;
- комбинирование процессов;
- автоматизация и компьютерное управление процессами;

- использование энерго- и ресурсосберегающих технологий и оборудования;
- обеспечение экологичности продукции и действующих производств;
- экологическая и промышленная безопасность производств и т.д.

По мере развития технологии и потребностей общества понятия глубины и комплексности переработки нефти непрерывно изменялись. Если в начальный период развития нефтепереработки под глубиной и комплексностью понималась степень извлечения из нефти осветительного керосина и колесной смазки, то затем на передний план выдвинулись требования производства бензинов для автомобилей, авиации и т.д. **Глубина переработки нефти** в настоящее время **определяется как степень использования нефти для удовлетворения потребностей общества различными углеводородсодержащими продуктами за исключением потребностей в котельных топливах (в том числе и для нужд самого НПЗ) и безвозвратных потерь при переработке.**

Комплексность переработки нефти предполагает как рациональное извлечение из нефтей ценных компонентов (масел, жидких и твердых парафинов, нафтенowych кислот, серо- и азотсодержащих соединений, металлов и т.п.), так и оптимальную переработку ранее не утилизируемых продуктов, например легких газов, асфальтов, пеков.

Безотходность переработки нефти, ставшая особо острой в связи с возросшими отрицательными воздействиями человека на окружающую среду, предусматривает не только полную переработку всех фракций нефти, но и в большей степени применение технологий, катализаторов и реагентов, исключающих образование вредных выбросов и отходов.

Анализ развития схем и процессов глубокой переработки нефти говорит о их многовариантности, которая зависит от целого ряда объективных и субъективных факторов. Однако при этом могут быть выделены основные закономерности. В последние годы общемировой тенденцией развития нефтепереработки является сращивание НПЗ с нефтехимическими заводами. То есть, НПЗ только топливного профиля уступают место заводам топливно-нефтехимического направления. Один из вариантов схем современного нефтеперерабатывающего завода топливно-нефтехимического направления представлен на рисунке 1.

Информацию по целому ряду процессов глубокой переработки нефти студенты могут найти в директории «Сканированная литература», которая является приложением к данному конспекту лекций. В конспекте лекций представлены материалы, которые еще не нашли должного отражения в литературных источниках.

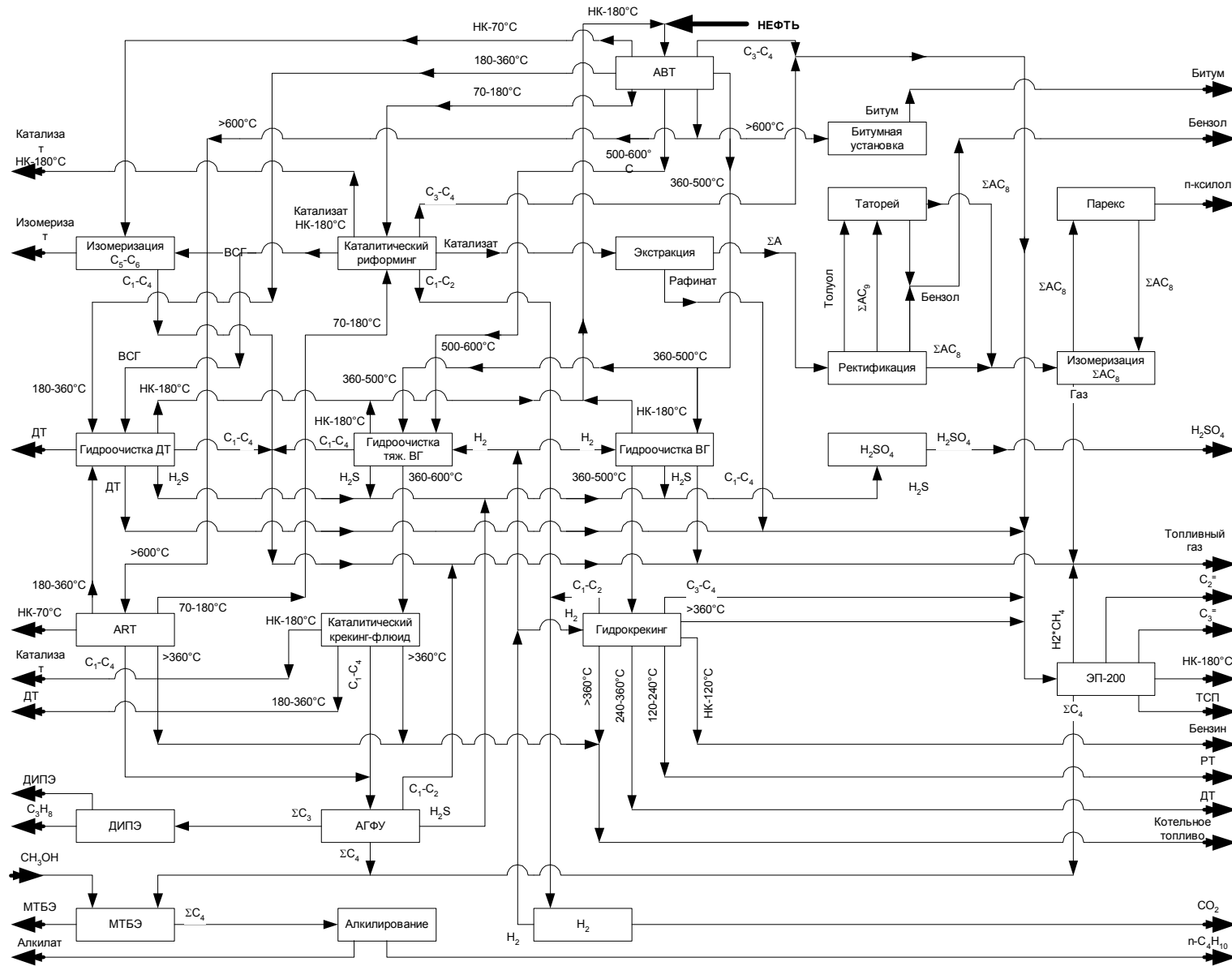


Рис.1 Поточная схема глубокой переработки нефти (один из вариантов топливно-нефтехимического направления)

1. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

К термическим процессам, используемым в нефтепереработке, обычно относят следующие: висбрекинг, термический крекинг, коксование и пиролиз. Процессы термической переработки тяжелого нефтяного сырья в промышленности применяются с 1912 г. Их первоначальным назначением было получение автомобильного бензина.

В США к 30-м годам мощности термического крекинга достигли максимальных значений, однако из-за возросших требований к качеству моторных топлив этот процесс постепенно вытеснился каталитическим крекингом и к 60-м годам фактически использовались только два термических процесса - коксование и висбрекинг.

Процесс висбрекинга гудрона получил широкое развитие за рубежом в 80—90-е годы. Это связано с сокращением использования в качестве топлива прямогонных мазутов. При этом высвободившиеся ресурсы вакуумного дистиллята направляются на каталитический крекинг или гидрокрекинг, а вакуумный остаток (гудрон) является сырьем висбрекинга, который позволяет существенно снизить вязкость этого остатка. Возможен также вариант, сочетающий гидрогенизационное облагораживание вакуумного дистиллята и его последующее смешивание с продуктами висбрекинга гудрона, что позволяет получать котельное топливо с умеренным содержанием серы. В настоящем конспекте лекций из серии термических процессов будут рассмотрены только висбрекинг нефтяных остатков и пиролиз углеводородного сырья. Информацию об остальных термических процессах можно найти в учебниках, содержащихся в директории «Сканированная литература».

1.1 Висбрекинг нефтяных остатков

Висбрекинг - наиболее мягкая форма термического крекинга, представляет собой процесс неглубокого разложения нефтяных остатков (мазутов и гудронов) в относительно мягких условиях (под давлением до 5 МПа и температуре 430-490°C) с целью снижения вязкости остатков для получения из них товарного котельного топлива. Процесс эндотермический, осуществляется в жидкой фазе. Возможности висбрекинга по увеличению выработки светлых нефтепродуктов ограничены требованиями к качеству получаемого остатка. Степень превращения сырья в этом процессе минимальная, отбор светлых нефтепродуктов из гудрона не превышает 5—20%, а из мазута — 16-22%. При этом получается более 75% условно непревращенного остатка — котельного топлива.

На современных нефтеперерабатывающих заводах висбрекинг позволяет:

- сократить производство тяжелого котельного топлива;
- уменьшить количество прямогонных дистиллятов для разбавления тяжелых, высоковязких остатков (гудронов), используемых в качестве котельного топлива;

- расширить ресурсы сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга;
- выработать дополнительное количество легких и средних дистиллятов, используемых как компоненты моторных и печных топлив.

Химизм процесса

Большинство авторов рассматривает термический крекинг как свободно-радикальный процесс. Превращения компонентов сырья при крекинге являются совокупностью последовательных и последовательно-параллельных реакций. Ф. Раис предложил цепной механизм распада парафиновых углеводородов. Поскольку энергия связи С-С меньше, чем энергия связи С-Н то первичный распад молекулы парафинового углеводорода происходит по этой связи и дает радикал, обладающий неспаренным электроном $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$, $\bullet\text{C}_3\text{H}_7$ и т. д. Продолжительность существования радикалов более сложных, чем $\bullet\text{C}_3\text{H}_7$, при температурах крекинга ничтожно мала. Они мгновенно распадаются на более простые, которые могут вступать в реакции с молекулами углеводородов, отнимая у них водород и превращаясь, в свою очередь, в насыщенный углеводород. Например, образовавшийся радикал вступает в реакцию с новыми молекулами углеводородов. Если этот радикал имеет сложное строение, он далее распадается на более простой радикал и непредельный углеводород. Радикалы, существующие достаточно продолжительное время чтобы при данной температуре способны вступать во взаимодействие с углеводородом (к ним относятся $\text{H} \bullet$, $\bullet\text{CH}_3$ и $\bullet\text{C}_2\text{H}_5$), называются свободным. Для нафтеновых углеводородов предполагается термический распад не по свободно-радикальному, а по молекулярному механизму. Хотя в отдельных случаях возможен крекинг циклопропана, циклобутана и их производных через стадию образования бирадикалов [1].

Предложен радикальный механизм распада и для голоядерных ароматических углеводородов. Образование ароматического радикала происходит в результате взаимодействия бензола (нафталина и т. д.) с атомом водорода [2].

Ароматические радикалы вступают в реакции рекомбинации, приводящие ко все большему усложнению структуры образующихся молекул и к обеднению их водородом. Поскольку связи в ароматических кольцах весьма прочны, при крекинге алкилароматических углеводородов происходит в первую очередь частичное отщепление алкильной цепи с образованием алкилароматических углеводородов более простого строения. Для алкилароматических углеводородов характерна конденсация через метильные группы, а не путем соединения бензольных колец.

Олефинам свойственны весьма разнообразные термические превращения, направление которых зависит от температуры и давления. Умеренная температура (примерно до 500°C) и высокое давление способствуют протеканию полимеризации олефинов; напротив, высокая температура и низкое давление вызывают их распад. Наряду с полимеризацией и разложением происходит циклизация с дегидрирогенизацией олефинов. Наличие насыщенных углеводородов в продуктах крекинга олефинов показывает, что при разложении не только обра-

зуются два олефина меньшей молекулярной массы, но протекает реакция перераспределения водорода с образованием систем парафин + диолефин. Последний вступает в реакции полимеризации с моноолефинами.

Установлено, что при термических превращениях углеводородов всех типов свободные радикалы наиболее легко возникают при низких давлениях и высоких температурах. Их стабильность уменьшается с увеличением длины радикала, а концентрация уменьшается с увеличением давления.

Образующиеся первичные продукты разложения при углублении крекинга вновь расщепляются или, наоборот, вступают в реакции соединения с другими углеводородами, и в результате даже при термическом крекинге индивидуального углеводорода получается весьма сложная смесь продуктов реакции. Состав этой смеси существенно усложняется, если крекингу подвергается нефтяное сырье. Следовательно, предугадать более или менее точный состав продуктов крекинга сложной углеводородной смеси не представляется возможным. Однако исследование крекинга индивидуальных углеводородов и их простейших смесей позволяет определить общий характер реакций.

Установлено, что при термическом крекинге парафиновых углеводородов практически не происходит изомеризации, что сказывается отрицательно на качестве бензинов термического крекинга, лишенных изоалканов.

Нафтеновые углеводороды в условиях термического крекинга несколько устойчивее парафиновых. Реакции их крекинга могут протекать в направлениях:

- 1) дегидрирование колец с образованием ароматических углеводородов:
- 3) разрыв кольца с образованием непредельного углеводорода.

Расщепление непредельных углеводородов происходит труднее, чем насыщенных.

Особое значение для алкенов имеют условия крекинга: при умеренных температурах и повышенных давлениях протекают реакции их полимеризации; повышенные температуры и низкое давление способствуют реакциям их распада на низкомолекулярные непредельные углеводороды. При очень жестких режимах процесса из непредельных могут образовываться ароматические углеводороды.

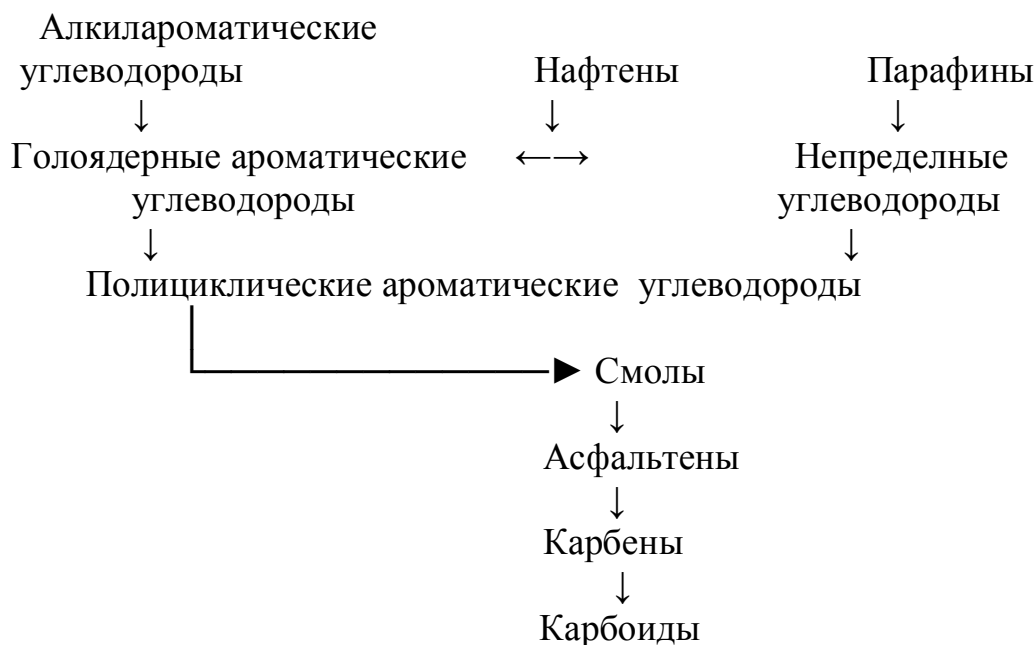
Весьма важной является способность алкенов к конденсации с ароматическими углеводородами с образованием высокомолекулярных продуктов уплотнения.

Ароматические углеводороды обладают наибольшей термической устойчивостью. Это положение относится, однако, только к так называемым голаядерным ароматическим углеводородам, т. е. не содержащим боковых цепей (например, бензол, нафталин, антрацен и др.), а также к ароматическим углеводородам с короткими боковыми цепями (толуол, метилнафталин). Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями легко подвергаются крекингу с образованием более простого ароматического и олефинового или парафинового углеводородов.

Особенностью ароматических углеводородов является склонность их к реакциям уплотнения с образованием конденсированных ароматических углеводородов. Реакции уплотнения могут также происходить между молекулами ароматического и непредельного углеводородов. В обоих случаях продукты уплотнения являются исходным материалом для образования смолисто-асфальтовых и коксоподобных веществ. Сырье, богатое ароматическими углеводородами, является наименее желательным для переработки с получением светлых продуктов — оно требует жесткого режима проведения процесса и при этом будет обладать значительной склонностью к коксообразованию.

Характерным для протекания процесса крекинга является обогащение получаемых продуктов ароматическими углеводородами. Поскольку термическая устойчивость образующихся ароматических значительна, концентрация их в продуктах крекинга возрастает.

По данным Е. В. Смидович, начало образования продуктов уплотнения зависит от состава исходного сырья и режима. Сырье, содержащее парафиновые и алкилароматические углеводороды претерпевает вначале разложение, подготавливающее материал для последующих реакций уплотнения; таким материалом являются голо-ядерные ароматические и непредельные углеводороды. Образование продуктов уплотнения происходит по радикально-цепному механизму через алкильные и финильные радикалы по следующей схеме:



Каждый последующий продукт уплотнения обладает все более высокими молекулярной массой и степенью ароматичности, а также уменьшающейся растворимостью в органических растворителях.

Технологическая схема

Технологическую схему установки висбрекинга определяет прежде всего назначение процесса. Существуют схемы, позволяющие получать максималь-

ное количество котельного топлива с минимальным количеством газа и бензина. Имеются схемы, обеспечивающие производство значительного количества легких дистиллятов типа дизельного топлива.

Процесс отличается простым технологическим оформлением. В промышленности применяют в основном две разновидности висбрекинга: с использованием (рис. 1.1) выносной реакционной камеры (сокер-камеры) и печной (рис. 1.2).

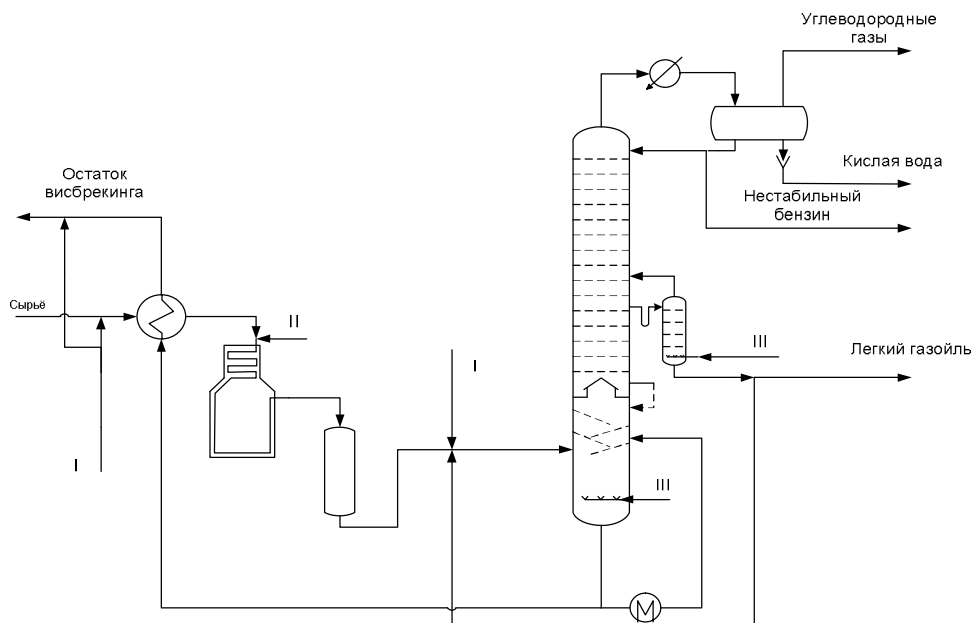


Рис. 1.1 Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга с сокер-камерой

I – экстракты или крекинг-остатки, II – вода или водяной пар, III – водяной пар.

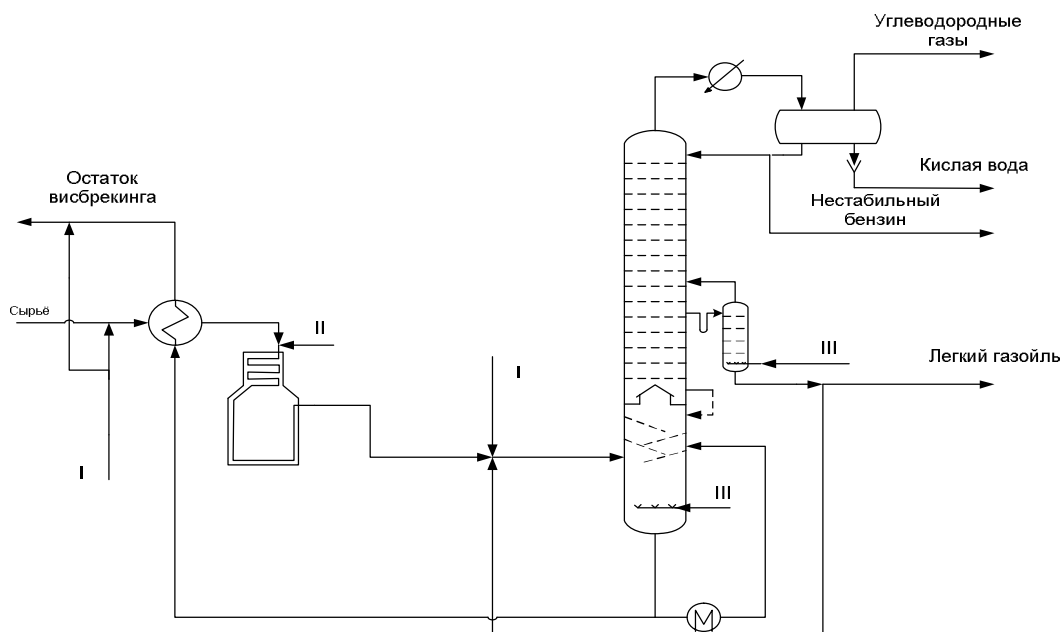


Рис. 1.2 Принципиальная технологическая схема установки печного висбрекинга (обозначения те же, что на рис 1.1)

Печной крекинг представляет собой высокотемпературный процесс с малым временем контакта, а крекинг с сокер-камерой — низкотемпературный процесс с большим временем контакта.

С начала 80-х годов все более широкое распространение получает схема с выносными реакционными камерами. Фирмами Шелл и Луммус построены десятки установок, использующих такие камеры. Применение реакционных камер позволяет использовать печь меньшей тепловой мощности, что упрощает утилизацию тепла дымовых газов, приводит к меньшему количеству вырабатываемого водяного пара. Фирма Луммус отмечает следующие преимущества процесса висбрекинга с реакционной камерой, по сравнению с обычным (печным): снижение капитальных затрат на 10—15%; меньший размер печи; меньшие размеры оборудования для утилизации тепла дымовых газов; более низкий перепад давления и меньший расход топлива в печи; большие выходы продуктов и лучшая селективность; большая длительность межремонтного пробега — до 1 года; меньшая чувствительность к авариям.

Одним из решающих преимуществ, определяющих интенсивное внедрение процесса висбрекинга с реакционной камерой, является уменьшение энергетических затрат. В качестве наиболее эффективной конструкции зарекомендовали себя вертикальные цилиндрические реакционные камеры. Применение указанных камер позволяет снизить глубину превращения сырья в реакционном змеевике и довести ее до нужной величины в сокер-камере.

Если при печном висбрекинге сырье необходимо нагревать в печи до температуры 480°C, то для достижения той же глубины превращения при висбрекинге с реакционной камерой достаточно иметь температуру 450-455°C.

В отличие от традиционных реакционных камер, существующих на установках термического крекинга, в которых продукты реакции проходят сверху вниз, в данном случае продукт из печи поступает снизу, а выходит через верх, что позволяет значительно увеличить время пребывания жидкой фазы в зоне реакции и приводит к увеличению степени превращения исходного сырья. Материальный баланс висбрекинга с реакционной камерой аналогичен материальному балансу висбрекинга, осуществляемому в трубчатом змеевике.

Свойства котельного топлива, получаемого при висбрекинге в реакционной камере и трубчатом змеевике, практически одинаковы, но вследствие более высоких температур, применяемых при проведении процесса в реакционном змеевике, и наличия значительных перегревов пристенной пленки жидкости стабильность котельного топлива несколько выше при получении топлива при висбрекинге с использованием реакционной камеры.

Недостатком варианта с выносной реакционной камерой является сложность очистки печи и самой камеры от кокса. Такая очистка проводится реже, чем на установке со змеевиковым реактором, однако для нее требуется более сложное оборудование. В настоящее время фирмы Фостер Уилер и ЮОПи предлагают совместно разработанный вариант змеевикового висбрекинга. Лицензиаром процесса висбрекинга с выносной реакционной камерой является

фирма Шелл, по технологии которой также сооружено значительное количество промышленных установок.

Параметры процесса

Поскольку основным назначением процесса висбрекинга является снижение вязкости, в дальнейшем мы будем рассматривать влияние различных факторов именно на этот параметр.

Склонность остатков к термическому крекингу связана с их способностью к разделению на смолы и асфальтены и определяет жесткость условий проведения висбрекинга. В процессе висбрекинга асфальтены относительно слабо подвергаются трансформациям, тогда как смолы превращаются в более легкие углеводороды, имеющие характеристики дистиллятов. После висбрекинга отношение асфальтены/смолы в остатке возрастает. Если крекинг проводится в жестких условиях, то количество смол становится недостаточным для диспергирования асфальтенов в жидком топливе. В таких системах асфальтены оседают в емкостях, и подобные остатки не могут быть эффективно использованы для производства котельного топлива. Чем выше содержание асфальтенов в сырье и меньше в нем смол, тем меньше снижение вязкости в остатке висбрекинга. Природа происхождения исходного сырья оказывает существенное влияние как на уровень снижения вязкости, так и на материальный баланс висбрекинга:

- сырье с одинаковым содержанием асфальтенов может иметь одинаковый уровень снижения вязкости при различной глубине превращения исходного продукта;

- чем выше содержание асфальтенов в исходной сырье, тем меньше допустимая глубина превращения, обеспечивающая достаточную стабильность котельного топлива.

- наибольшее снижение вязкости наблюдается при висбрекинге фракций, имеющих высокую исходную вязкость. Это фракции, выкипающие в пределах температур выше 490-540°C.

- висбрекинг фракции, выкипающей в пределах 400-490°C и имеющей низкую исходную вязкость, практически не приводит к уменьшению вязкости остатка.

Важнейшими факторами термических процессов являются температура и продолжительность реакции. Эти факторы в некоторых пределах температур взаимозаменяемы, т. е. можно получить данную вязкость сырья при высокой температуре и непродолжительном времени его пребывания в зоне крекинга или, напротив, при более мягком температурном режиме, но длительном времени реакции.

Сравнительно небольшие изменения температуры вызывают значительное ускорение или замедление крекинг-процесса. Приблизительно зависимость между временем (или скоростью реакции) и температурой крекинга подчиняется закону химических реакций Вант-Гоффа, а именно: с повышением температуры на 10°C скорость реакций крекинга удваивается (т. е. время крекинга сокращается вдвое).

Термическое разложение начинается уже при 300—350°C, заметно проявляется при температуре около 400°C и быстро нарастает при 450°C и более высоких температурах. Скорость крекинга зависит от температуры и характера сырья. Повышение температуры при постоянном давлении и постоянной степени превращения приводит к повышению содержания в продуктах легких компонентов и к снижению выхода тяжелых фракций. Это происходит потому, что температурные коэффициенты для реакций крекинга, приводящих к образованию низкокипящих углеводородов, больше, чем для вторичных реакций, в результате которых образуются высококипящие продукты. Опыты на пилотных установках БашНИИ НП показали, что наибольший уровень снижения вязкости наблюдается при температуре 450-460°C, с дальнейшим ростом температуры вязкость остатка снижается незначительно.

Целым рядом исследований предложено проводить висбрекинг гудрона в присутствии веществ, которые, воздействуя на сырье, понижают температуру реакции. Такие вещества являются источником водорода, снижающего долю побочных реакций поликонденсации и реакций, увеличивающих коксообразование в системе. В качестве добавок к гудрону используют нефтяные фракции, индивидуальные химические вещества, такие как метанол, тетралин, промышленные отходы типа щелочных сточных вод и металлоорганические соединения, а также другие доноры водорода.

Влияние времени на изменение вязкости остатка в процессе висбрекинга можно проследить по изменению молекулярной массы.

Изменение молекулярной массы остатка после термообработки носит экстремальный характер; величина минимального снижения молекулярной массы практически не зависит от температуры. Отличительным является лишь то, что с ростом температуры минимум вязкости достигается значительно быстрее. Учитывая, что между вязкостью и молекулярной массой остатка существует довольно жесткая связь, эти данные говорят о возможности получения котельного топлива с одинаковым уровнем снижения вязкости, как при высокой температуре и малом времени пребывания сырья, так и низкой температуре и длительном времени пребывания сырья в реакционной зоне. Следовательно, целесообразно применять схему висбрекинга с реакционной камерой, в которой поддерживается необходимый уровень жидкости.

В процессе висбрекинга роль давления невелика — повышенное давление лишь немного увеличивает пропускную способность установки. В соответствии с химизмом процесса пониженное давление способствует ускорению реакций, протекающих при термическом крекинге. Однако его поддерживают достаточно высоким (1,5-2,5 МПа) для проведения процесса в жидкой фазе. При появлении паровой фазы резко возрастают скорости образования коксоподобных веществ. Процессам термического крекинга, протекающим в жидкой фазе, соответствует тяжелое сырье — нефтяные остатки, тяжелые дистилляты. Если предусмотрено неглубокое разложение сырья, для снижения вязкости остатка в процессе висбрекинга, конечный продукт содержит небольшое количество легких фракций (тяжелая бензиновая и дизельная фракции).

Продукты процесса висбрекинга

Полученный на установках висбрекинга газ характеризуется значительным содержанием метана и этана и умеренным содержанием непредельных (25-30%) и обычно используется после очистки от сероводорода в качестве топлива для собственных нужд. Выход газа на сырье составляет 1,5 -2,5%.

Вследствие олефинового характера бензинов, стабильность их низкая. С целью повышения октанового числа тяжелая часть бензина может направляться после предварительной гидроочистки от олефинов и серы на каталитический риформинг.

Легкая часть бензинов с октановым числом 80 по исследовательскому методу после очистки от сернистых соединений может добавляться в товарные бензины. Иногда весь бензин висбрекинга направляется на каталитический крекинг, где повышаются его стабильность и октановое число. Выход бензина на сырье составляет 3,5 -5,0% масс, содержание серы в нем 0,7-0,9%, в том числе меркаптановой – до 0,2%.

Газойль висбрекинга также не стабилен и под действием света и воздуха может окисляться, полимеризоваться. Поэтому при использовании газойлей в качестве моторных топлив требуется их гидроочистка. Выход легкого газойля на сырье составляет 4,5 -5,5% масс. при содержании серы 0,8-1,2 %.

В процессе висбрекинга за счет образования значительного количества газойлевых фракций (27% мас.), выкипающих в пределах 180-500 °С, вязкость получаемого котельного топлива снижается по сравнению с исходным сырьем более, чем в 6-10 раз. Одновременно снижается температура застывания на 6-10 °С. Одним из показателей, характеризующих качество остатка, является его стабильность. Под стабильностью обычно понимается способность топлива храниться длительное время без образования осадка (физическая нестабильность). Осадок образуется за счет выпадения асфальтенов, что может привести к нежелательным последствиям в процессе его перекачки, хранения и т. д. Стабильность котельного топлива зависит от целого ряда факторов: чем больше в исходном сырье асфальтенов, тем меньшая допустимая глубина превращения сырья висбрекинга; чем более ароматизирован продукт, тем выше устойчивость коллоидной системы против расслоения, и наоборот, продукты с высоким содержанием парафинов являются неустойчивыми системами, и асфальтены легко образуют отдельную фазу. Аналогичные закономерности наблюдаются не только в процессе висбрекинга.

Для остатка висбрекинга характерна и химическая нестабильность, в результате которой за счет протекания реакций полимеризации непредельных углеводородов его вязкость повышается при хранении.

На некоторых НПЗ вакуумные отгоны продуктов висбрекинга используются как компонент сырья для каталитического крекинга. Иногда остаток висбрекинга направляется на получение водорода или синтез-газа. И все же в основном остатки висбрекинга используются как котельное топливо или его компонент. Но в летний период реализация данного продукта затруднено в связи с сезонным снижением его потребления. Одним из вариантов использования ос-

татка может быть вовлечение его в производство битума, потребность в котором в летний строительный сезон весьма высокая.

На рисунке 1.3 приведено комбинирование процессов висбрекинга, термического крекинга и вакуумной перегонки их тяжелых остатков.

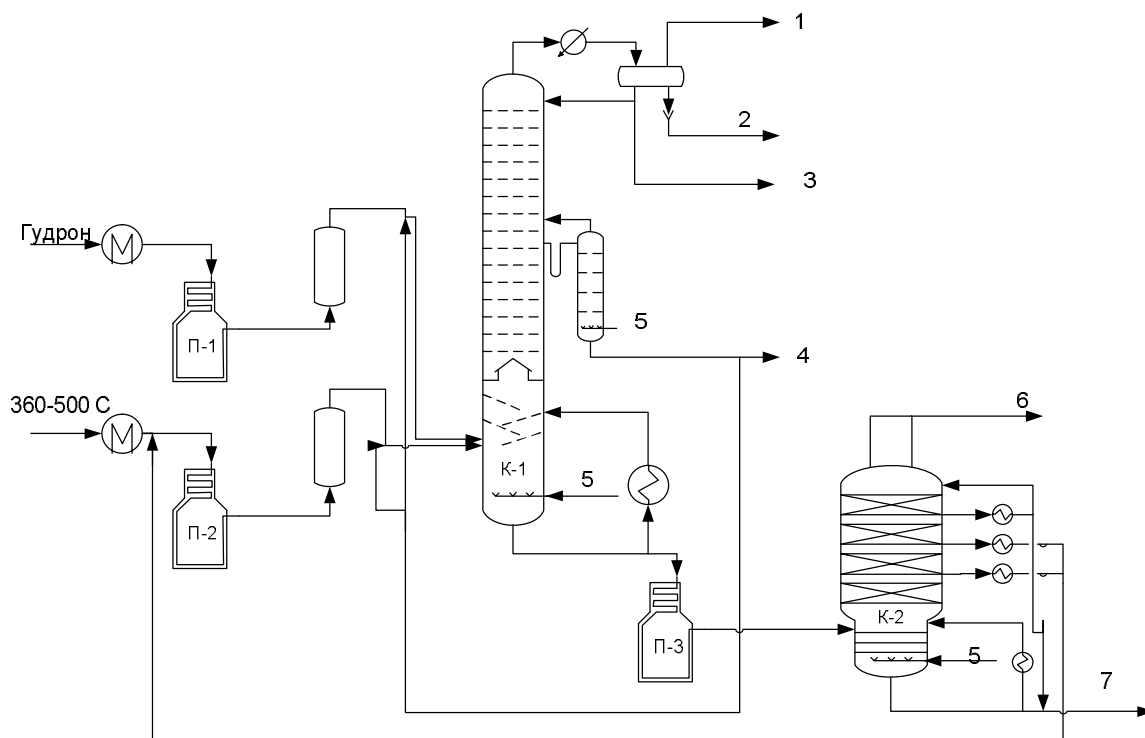


Рис. 1.3 Принципиальная технологическая схема комбинированной установки термического крекинга – висбрекинга – вакуумной перегонки продуктов
1 – углеводородные газы, 2 кислая вода, 3 – бензиновая фракция, 4 – легкий газойль, 5 - водяной пар, 6 – газы разложения, 7 - вакуумный остаток.

Таким образом, процесс висбрекинга может включаться в схему НПЗ в виде самостоятельной установки и служить в основном для получения котельного топлива из тяжелых нефтяных остатков, или входить в состав комплексов глубокой переработки нефти.

1.2 Пиролиз углеводородов

В настоящее время пиролиз углеводородов является основным источником не только производства олефинов – этилена и пропилена, но и бутадиена, бутиленов, бензола, ксилолов, цикlopentадиена, цикlopентена, изопрена, стирола, нафталина, нефтеполимерных смол, сырья для производства технического углерода, растворителей, специальных масел.

В бензиновой фракции пиролиза присутствует до 30% (масс.) бензола, 6-7% толуола, 2-2,5 % ксилолов, около 1 % стирола. Фракция C_5 , содержит до 30% цикlopentадиена, включая димеры, и около 10% изопрена. Тяжелая смола (температура кипения $>200^{\circ}\text{C}$) имеет в своем составе нафталин и его гомологи, а также небольшое количество тетралина и конденсированных ароматических

углеводородов. Кроме того, смола пиролиза содержит некоторое количество неароматических углеводородов, включая олефины и диены.

Получение ряда химических продуктов из смолы пиролиза успешно конкурирует с традиционными процессами их производства. Так, себестоимость бензола в 1,3 – 1,5 раза ниже, чем в каталитическом риформинге. За счет этого себестоимость этилена также снижается (на 20 – 30 %).

Основным сырьем процесса пиролиза являются этан, пропан, бутаны, содержащиеся в попутных и в нефтезаводских газах, газовые бензины и бензины прямой перегонки нефти, а также 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 также средние и тяжелые нефтяные фракции и даже сырую нефть.

Теоретические основы процесса пиролиза. Производство низших олефинов основано на термическом разложении углеводородного сырья с последующим низкотемпературным разделением полученных продуктов.

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

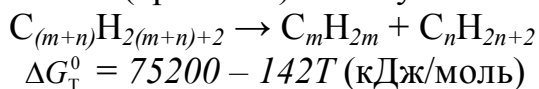
Основная первичная реакция – разложение исходного углеводорода с образованием водорода, низших алканов, этилена, пропилена и других олефинов. К вторичным – нежелательным реакциям относятся:

- 1) дальнейшее разложение образовавшихся олефинов;
- 2) гидрирование и дегидрирование олефинов с образованием парафинов, диенов, ацетиленов и его производных;
- 3) конденсация отдельных молекул с образованием более высокомолекулярных углеводородов, а также более стабильных структур (ароматических углеводородов, циклодиенов и др.).

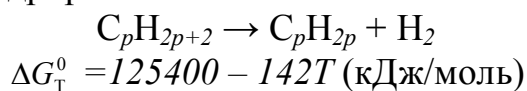
Все эти реакции при пиролизе протекают одновременно, поэтому особенно важным становится создание таких условий, при которых вторичные реакции были бы сведены к минимуму.

Ненасыщенные углеводороды только при достижении достаточно высокой температуры становятся термодинамически более стабильны, чем соответствующие им парафины. Для этилена, например, эта температура составляет 750°C.

Сравним термодинамику возможных маршрутов образования олефинов. В первом случае при расщеплении (крекинге) молекулы исходного парафина:



и во втором при дегидрировании:



Как известно, термодинамическая стабильность определяется температурой, при которой изменение энергии Гиббса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

где ΔH — тепловой эффект реакции, T — температура, ΔS — изменение энтропии,

становится равным нулю или отрицательным.

Обе реакции эндотермичны и протекают с увеличением объема. Чтобы сместить равновесие в сторону расщепления сырья и образования олефинов, необходимо увеличить температуру и снизить давление. Но если крекинг углеводородов происходит с заметной скоростью уже при температуре 500°C, то вклад реакции дегидрирования в образование продуктов пиролиза становится ощутимым лишь начиная с 800–850°C. По экономическим соображениям для достижения оптимального парциального давления углеводородов применяют не вакуум, а разбавление исходной смеси водяным паром. Последнее приводит к некоторым как положительным, так и отрицательным последствиям. Положительные связаны:

1. со снижением удельного количества тепла, необходимого для нагрева труб в реакторе за счет введения части энергии с водяным паром непосредственно в сырье;
2. улучшением испаряемости углеводородов;
3. с некоторым снижением коксообразования в ходе реакции $C + H_2O = CO + H_2$ (не играющим, однако, определяющей роли при температурах до 1000°C);
4. со снижением коксоотложения за счет турбулизации потока углеводородов в реакционном змеевике;
5. с уменьшением вероятности протекания вторичных реакций, вследствие разбавления реакционной смеси.

К отрицательным последствиям относятся затраты энергии на нагрев до температуры реакции, рост инвестиций, связанных с необходимостью увеличения размеров печи и усложнения системы разделения продуктов пиролиза. Необходимое количество вводимого пара зависит в основном от молярной массы исходных углеводородов и лежит в интервале 0,25–1 тонн на тонну сырья соответственно для этана и тяжелых нефтяных фракций.

Итак, основная реакция пиролиза (особенно в случае использования в качестве сырья нефтяных фракций) — крекинг углеводородной цепи с образованием олефина и парафина. Ее первичные продукты могут претерпевать дальнейшее расщепление (вторичный крекинг). В конечном итоге получается смесь легких углеводородов, богатая олефинами. Дегидрирование соответствующих олефинов 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 циклоолефинов получают арены, в частности бензол, являющиеся, в свою очередь, предшественниками образования полициклических углеводоро-

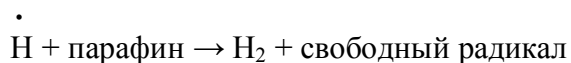
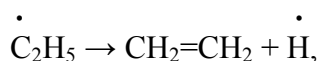
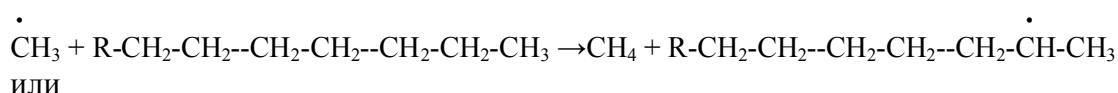
дов и кокса. Протеканию последних реакций (значит и отложению кокса) благоприятствует повышение температуры до 900-1000°C.

Другой нежелательный процесс – полимеризация ненасыщенных углеводородов. Она в условиях пиролиза практически не протекает. Эта реакция экзотермична и начинается лишь при понижении температуры. Быстрое преодоление температурной области, где она уже возможна, и скорость ее еще высока – основная задача стадии охлаждения (закалки) газов пиролиза.

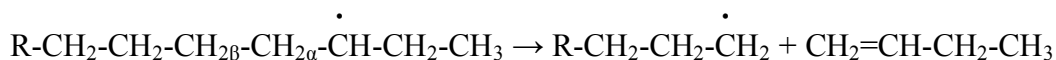
С увеличением времени пребывания сырья в зоне высоких температур увеличивается вклад нежелательных последовательных превращений целевых продуктов. Поэтому для повышения избирательности (селективности) пиролиза надо уменьшать время контакта. При этом, однако, снижается глубина переработки сырья за проход, а значит, и выход целевых продуктов.

Не только выход продуктов пиролиза, но их состав являются функцией многих параметров, в первую очередь природы сырья и условий осуществления процесса.

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, которые способны образовывать новый свободный радикал, отрывая атом водорода от молекулы исходного углеводорода.



В общем случае образующиеся первичные радикалы с длинной цепью не устойчивы. Их стабилизация происходит в основном за счет расщепления связи С–С, находящейся в β-положении к радикальному центру, что отвечает общему принципу наименьшего изменения структуры:



Эта реакция β-распада повторяется до тех пор, пока не образуется сравнительно устойчивый радикал – метильный или этильный, который, в свою очередь, становится источником зарождения новой цепи. Вероятность образования тех или иных радикалов на стадии продолжения цепи зависит от строения атакующей молекулы углеводорода. Отрыв атома водорода от третичного атома углерода происходит легче, чем от вторичного и, тем более, первичного атома. В общем случае выход увеличивается с ростом содержания парафинов (нормального строения) в сырье, то есть зависит и от химического состава сырья. Термическая стабильность углеводородов возрастает в ряду парафины < нафтенны < арены и уменьшается с ростом длины цепи.

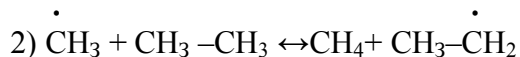
Многообразие протекающих вторичных реакций затрудняет моделирование процесса, особенно при усложнении природы сырья и увеличении степени

конверсии. До сих пор при проектировании печей опыт, эмпирические зависимости и экспериментальная проверка играют очень важную роль.

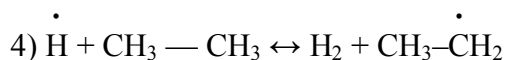
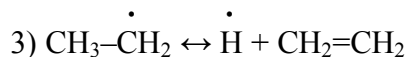
Рассмотрим механизм пиролиза парафинов вначале на примере этана. Инициирование цепи заключается в распаде молекулы C_2H_6 , по связи $C—C$ на два метильных радикала:



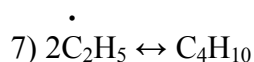
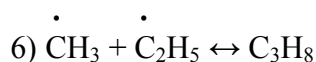
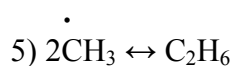
Далее идут передача цепи



и продолжение цепи:



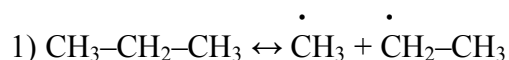
Обрыв цепи заключается в рекомбинации радикалов:



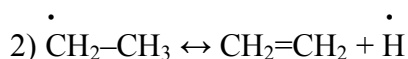
Реакции (1) – (7) описывают образование основных продуктов распада этана на начальных стадиях пиролиза. Согласно имеющимся в литературе данным, основными продуктами пиролиза этана являются этилен и \dot{H} , а радикал $\dot{C}H_3$ образуется в очень малых количествах только на стадии инициирования.

В случае пиролиза пропана на стадии продолжения цепи большую роль играют как радикал \dot{H} , так и метильный радикал $\dot{C}H_3$.

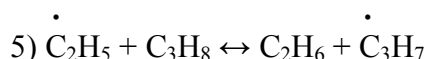
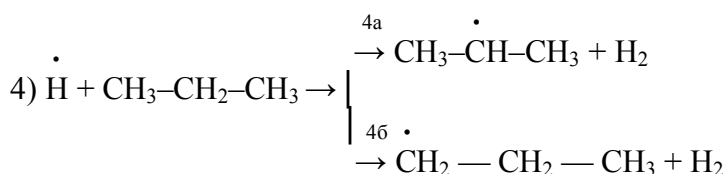
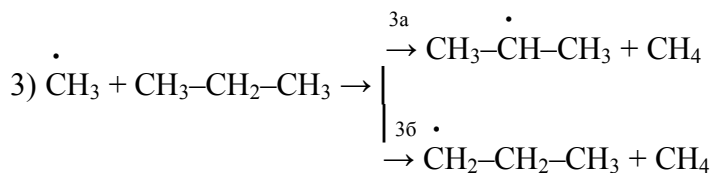
Инициирование:

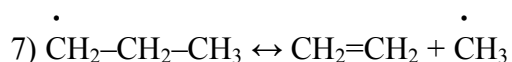
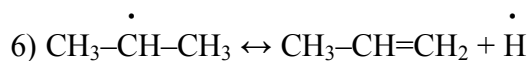


Реинициирование, заключающееся в быстром распаде этильного радикала:

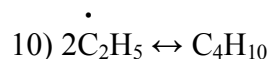
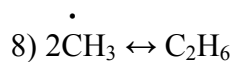


Продолжение цепи, в результате которого могут образоваться *изо*- или *н*-пропильный радикалы:





Радикалы $\text{H}\cdot$ и $\text{CH}_3\cdot$ ведут цепь распада дальше. Обрыв цепи протекает так:



Приведенный механизм распада пропана соответствует составу продуктов только на начальных стадиях процесса.

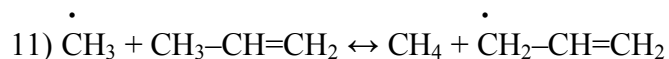
Большое влияние на состав продуктов пиролиза оказывает температура. При низких температурах, соответствующих процессу крекинга, проявляется большая роль реакций (3а) и (4а) по сравнению с (3б) и (4б), так как энергия разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ у первичного углеродного атома больше, чем у вторичного. Соответственно образуется больше пропилена по реакции (6) и меньше этилена по реакции (7). Кроме того, при пиролизе углеводородов C_4 и выше этильный радикал образуется не только на стадии инициирования, но и на стадии продолжения цепи. В этом случае состав продуктов пиролиза в значительной степени зависит от соотношения скоростей реакций (2) и (5). При низких температурах большую роль играет реакция (5), энергия активации которой составляет около 45 кДж/моль, а роль реакции (2), имеющей энергию активации 168 кДж/моль, значительно меньше. В результате образуется больше этана и меньше этилена. При высоких температурах, напротив, образуется больше этилена, а пропилен и этан меньше. Это объясняется тем, что в соответствии с уравнением Аррениуса, с ростом температуры в большей степени ускоряются реакции, которые имеют более высокую энергию активации, а именно (2), (3б) и (4б).

Существенное значение для процесса пиролиза имеет стадия обрыва цепи. Порядок реакции по исходному углеводороду зависит от того, которая из трех реакций обрыва цепи (8), (9) или (10) превалирует. Он может составлять 0,5, 1 или 1,5.

Причины торможения распада парафинов олефинами (пропиленом и изобутиеном) объясняют двумя механизмами.

Для термического крекинга, где преобладает радикал $\cdot\text{CH}_3$ торможение объясняют, так называемым, аллильным механизмом.

Согласно ему радикал $\cdot\text{CH}_3$ отрывает атом водорода от пропилена или изобутилена с образованием малоактивного аллильного радикала:



Имеются и другие схемы образования кокса.

Тем не менее, считается что кокс, отлагающийся в реакторе пиролиза, может образовываться двумя путями:

а) гетерогенным разложением молекул углеводородов на стенке реактора или на частицах металла, извлеченных из металлической поверхности и остающихся на поверхности растущего слоя кокса;

б) при реакциях присоединения в объеме реактора, которым особенно благоприятствуют полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в сырье (например, газойлевой фракции).

В пользу представления о двух различных путях образования кокса при пиролизе углеводородов свидетельствует, в частности, разнообразие типов и структур кокса, формирующегося при термическом разложении жидких и газообразных углеводородов. При температурах промышленного пиролиза – от 650 до 900°C – может формироваться кокс трех типов, нитевидный ленточный (дендрит) или игольчатый, слоистый анизотропный, образующий прочную пленку, и аморфный (“пушистый”), изотропный, образующий относительно непрочную пленку черного цвета.

Количественное соотношение двух путей образования кокса зависит от условий ведения процесса (структура и парциальное давление паров исходных углеводородов, температура реакции, состояние стенок реактора и др.). Кокс, образованный каталитическими реакциями (нитевидный), очевидно, преобладает при относительно низких температурах и на ранних стадиях процесса. При более высоких температурах и значительных степенях превращения исходного сырья, по-видимому, возрастает значение конденсационного механизма (получается слоистый анизотропный и аморфный изотропный кокс), причем тип кокса зависит от парциального давления углеводородов, от свойств поверхности, на которой кокс отлагается, строения исходных углеводородов, температуры и ряда других факторов. С увеличением парциального давления углеводородов повышается доля образующегося аморфного кокса.

Технологические параметры процесса. Термодинамика и кинетика диктуют следующие условия проведения пиролиза:

- быстрый подвод значительного количества тепла;
- снижение парциального давления углеводородов;
- минимальное время контакта;
- минимальное время охлаждения газов пиролиза, выходящих из реактора, для предотвращения нежелательной полимеризации олефинов.

Как известно пиролиз сырья осуществляется в змеевиках трубчатых печей при температуре 700-1000°C. Важнейший параметр процесса – *температура* – фактор, определяющий как степень разложения исходного вещества, так и распределение продуктов пиролиза. С увеличением температуры до 900°C повышаются выходы низших олефинов, метана и водорода и снижается выход алканов.

Другим важным параметром пиролиза является время пребывания (*время контакта*) пиролизуемых веществ в зоне реакции. Выход водорода и метана с увеличением времени пребывания непрерывно возрастают. Выход же этилена и некоторых других продуктов в зависимости от времени пребывания проходят через максимумы, характерные для каждой температуры в реакторе.

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

Существенное влияние на результаты пиролиза оказывает профиль распределения температур реагирующих продуктов по длине реакционного змеевика. Более интенсивный нагрев сырья в начале змеевика приводит к возрастанию выходов этилена, а при более интенсивном нагреве в конце увеличивается выход пропилена, бутенов, бутадиена 1-3, ароматических углеводородов и снижается выход этилена.

Важным фактором, влияющим на селективность пиролиза, является *давление* в зоне реакции, 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 бутадиена 1-3. Выход этилена меняется мало, а выход метана снижается. Расчёты показывают, что оптимальное давление на выходе из реактора в среднем находится в пределах 160-200 кПа. Парциальное давление углеводородов в зоне реакции зависит также от перепада давления в потоке по длине реактора, который в свою очередь зависит от расхода сырья и его физических свойств, размеров и конструкции реактора.

Относительно лёгким и часто применяемым способом понижения парциального давления является разбавление углеводородного сырья водяным паром. С увеличением разбавления углеводородов водяным паром снижается коксообразование в реакторе. В то же время увеличение разбавления сырья паром приводит при равном расходе сырья к увеличению капитальных вложений в отделение печей пиролиза и закалочного охлаждения, расхода топлива на печи пиролиза.

Таким образом, 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.

Технологическая схема узла пиролиза и первичного фракционирования. В данном курсе рассматривается только технологическая схема узла пиролиза и первичного фракционирования (рис. 1.4). Схема узла газоразделения подробно разбирается во время изучения дисциплины «Спецкурс ТПНГ».

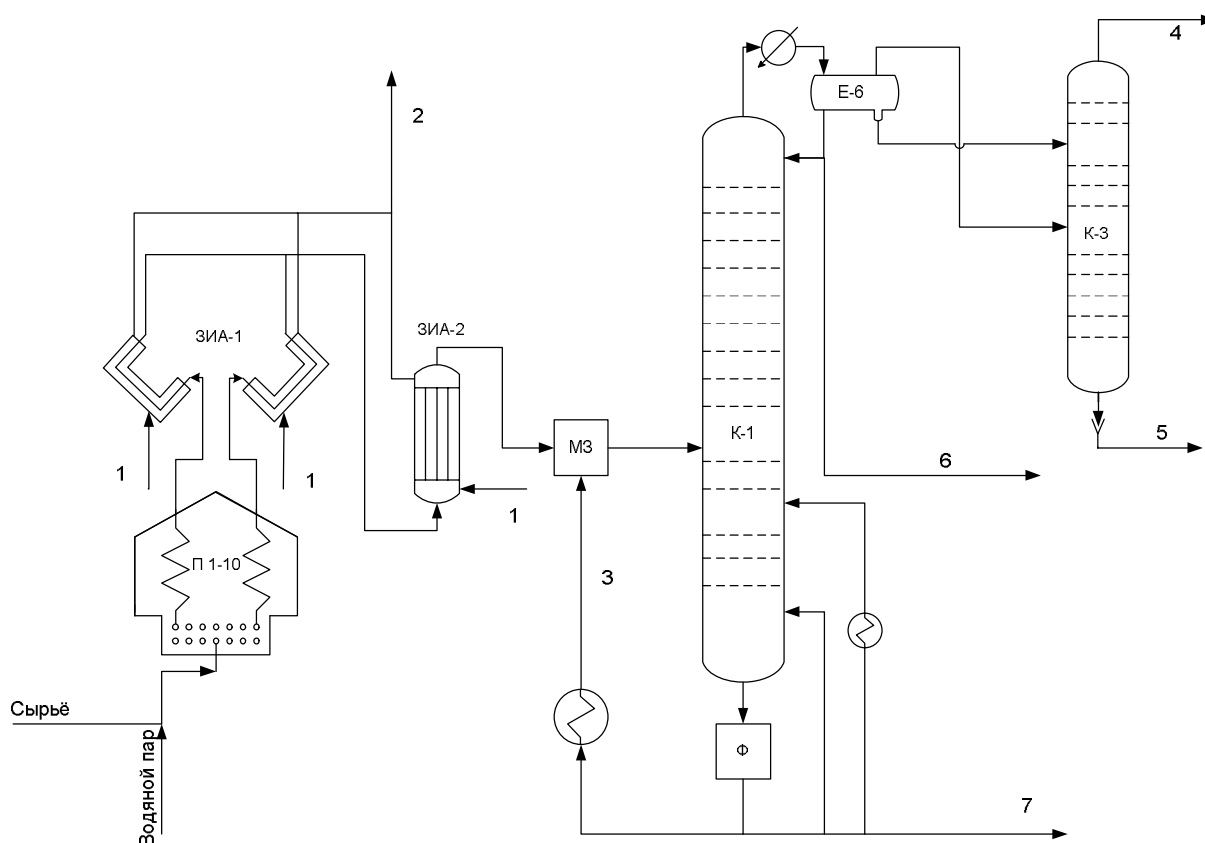


Рис 1.4 Принципиальная технологическая схема установки пиролиза (без узла газоразделения): потоки 1 – вода, 2 – водяной пар, 3 – закалочное масло, 4 – пирогаз, 5 – подсмольная вода, 6 – приробензин, 7 – тяжелая смола пиролиза.

Современные тенденции развития процесса пиролиза. Методы снижения потребления топливно-энергетических ресурсов на установке

К настоящему времени единственным освоенным и широко распространенным промышленным методом является пиролиз в трубчатых печах. Его качественное развитие направлено пока в основном по пути совершенствования существующей технологии. Однако, несмотря на достигнутый прогресс, связанный с изменением конструкции змеевика и конвекционной зоны печи, использованием современных закалочно-испарительных аппаратов (ЗИА), возможности этого процесса ограничены, особенно при использовании сырья, склонного к повышенному коксообразованию.

Первые печи пиролиза первоначально ничем не отличались от нагревательных печей нефтезаводских установок. Они имели два потока, змеевик был выполнен в виде настенного экрана. Это не могло обеспечить высокую теплонапряжённость поверхности труб из-за большой неравномерности подвода тепла. Кроме того, топливо в таких печах сжигалось в факельных горелках, при этом создавалось неуправляемое распределение температуры внутри печи, в результате чего возникали частые пережоги труб даже при невысоких температурах пиролиза. Для таких печей температура на выходе не превышала 720-760°C, коэффициент теплопередачи внутри змеевика 650-750 Вт/(м²·К), а время пребывания потока составляло 2-3 с. В таких печах пиролизу подвергали, как

правило, этан и другие углеводородные газы. Для того чтобы перейти на жидкое сырьё, необходимо было упорядочить сжигание топлива в печи. С этой целью были разработаны панельные горелки беспламенного горения, которые могут создавать сплошную излучающую поверхность. При размещении змеевика в середине топочной камеры на подвесках («ёлочках») удалось повысить коэффициент теплоотдачи в змеевике до $950-1050 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$, однако время пребывания потока оставалось довольно большим 1,2-1,6 с.

Для того чтобы снизить время пребывания потока в змеевике и повысить теплонапряжённость, начали использовать трубы изготовленные методом центробежного литья из более жаростойких сталей (X25H20, X25H35). Поскольку эти трубы более хрупкие, то от горизонтальных змеевиков перешли к вертикальным, свободно висящим змеевикам (так же при вертикальном расположении труб практически нет застойных зон). Такую конструкцию змеевиков имеет печь SRT-I разработанная фирмой «Lummus». Змеевики печи SRT-I расположены однорядно в сравнительно узкой топочной камере, выше которой находится секционная конвекционная зона (рис. 1.5). Всего в топочной камере располагается 4 змеевика, выходы из которых попарно соединены для подачи пирогаза в ЗИА. В таких печах пиролизу подвергают как бензиновые фракции, так и рецикловый этан при температуре около 830°C . Перепад давления в змеевике составляет около 0,15 МПа, время пребывания потока в нём около 0,75с. Средняя теплонапряжённость 80000 Вт/м^2 .

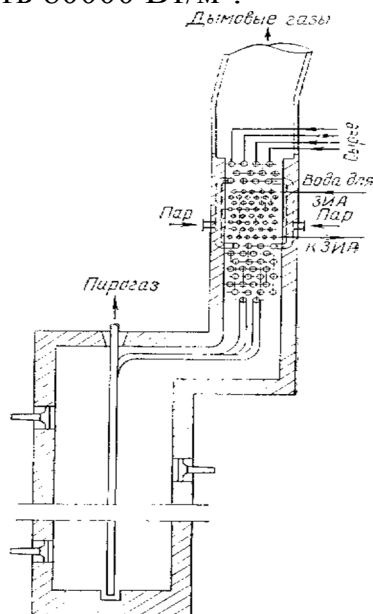


Рисунок 1.5 – Печь фирмы «Lummus» типа SRT-I

Рядом фирм разработаны печи с вертикальными двухрядно расположенными змеевиками («Selas», «КТИ») [3]. Такие печи более компактны, однако неравномерность облучения змеевиков в них выше. На рисунке 1.6 показано расположение змеевиков в топочной камере печи фирмы «Selas».

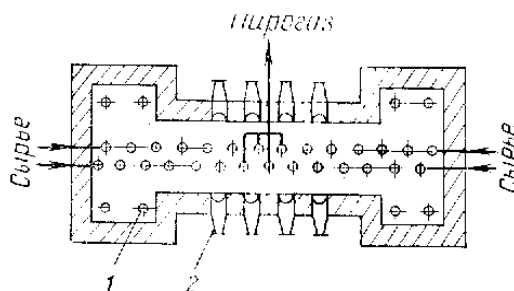


Рисунок 1.6 – Расположение змеевика в топочной камере печи пиролиза фирмы «Selas»:

1- подовые горелки; 2- боковые горелки.

Основные характеристики змеевика – диаметр, нагрузка по сырью, время пребывания потока в нём и температура стенки тесно связаны между собой. При сокращении времени пребывания повышается температура стенки. Для её снижения необходимо увеличить удельную поверхность змеевика, то есть поверхность на единицу объема. Это достигается переходом на трубы малого диаметра или выполнением змеевика ветвящимся.

По пути уменьшения диаметра труб пошли такие фирмы как «Stone and Webster» (печь USC) и «Kellogg» (многопоточная печь «Millisecond»). Их змеевики имеют внутренний диаметр труб менее 50мм, и представляют собой прямые трубы, соединённые на входе коллектором, через который поступает сырьё с паром. На выходе два потока объединяются и поступают в ЗИА типа «труба в трубе». Тем самым они обеспечивают малое время пребывания потока в змеевике от 0,03 до 0,15 с. На рисунке 1.7 представлена схема печи «Millisecond». К недостаткам таких печей относится неравномерность распределения потоков по змеевикам, расход сырья и пара не может измеряться для каждого потока отдельно (только для группы из 4-8 змеевиков), температура на выходе из каждого змеевика не измеряется. Трубы малого диаметра очень чувствительны к уменьшению сечения за счёт слоя кокса: резко увеличивается их сопротивление. Трудно провести выжиг кокса во всех трубах за короткое время из-за неравномерной закоксованности.

Такие фирмы как «Lummus» и «KTI» предпочли переход от змеевиков постоянного диаметра к разветвлённым. На рисунке 1.8 представлена эволюция змеевиков типа SRT фирмы «Lummus». Змеевик печи SRT-II состоит из труб трёх диаметров. Четыре параллельных потока, пройдя трубы малого диаметра, попарно объединяются и, пройдя трубы среднего диаметра, поступают в одну общую трубу. Общее время пребывания потока в таком змеевике составляет 0,6с. При этом выход этилена по сравнению с SRT-I увеличивается на 1,5 % (6% отн.) при сохранении выхода пропилена.

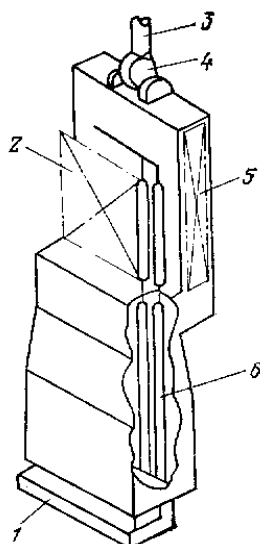


Рисунок 1.7 – Схема печи пиролиза «Millisecond»:

1- подовые горелки; 2- система ЗИА первой ступени; 3- дымовая труба; 4- дымосос; 5- конвекционная зона; 6- многопоточный змеевик.

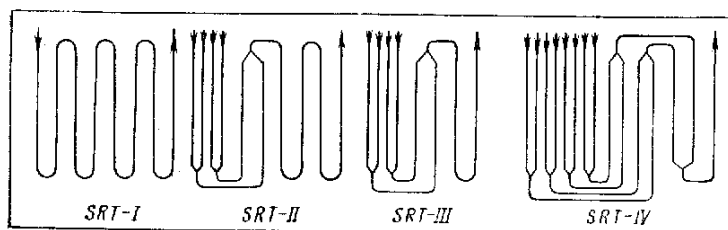


Рисунок 1.8 – Эволюция змеевиков печей типа SRT

Змеевик печи SRT-III короче змеевика печи SRT-II за счёт меньшей длины труб большого диаметра и имеет трубы несколько меньшего диаметра, при этом выхода этилена увеличивается на 1,5 %, но выход пропилена снижается на 1 %. Змеевик SRT-IV состоит из труб четырёх диаметров. По сравнению с печью SRT-III он не даёт существенного сокращения времени реакции (0,35 против 0,4с), но имеет значительно большую поверхность на единицу объема змеевика, что обеспечивает достижение более высокой температуры при той же температуре стенки.

Фирма «КТІ» так же сменила змеевик постоянного диаметра на разветвлённый, у которого выходная часть выполнена из труб несколько большего диаметра, чем входная (так называемый «конусный» змеевик). Это позволяет уменьшить сопротивление и чувствительность змеевика к коксованию. Разновидности змеевиков печей фирмы «КТІ» представлены на рисунке 1.9.

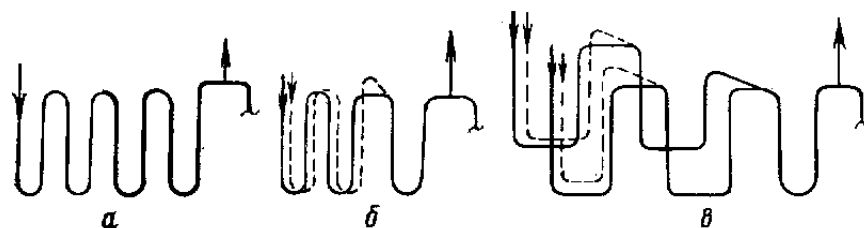


Рисунок 1.9 – Конфигурации змеевиков печей фирмы «КТІ»:

а – МК; б – GK-II; в – GK-IV.

Первый тип змеевика (GK-II) имел вначале два параллельных хода из 4-6 труб, которые после объединения переходят в две выходные трубы большего диаметра. Затем змеевики стали четырёхпоточными на входе и состоящими из труб трёх различных диаметров (GK-IV). Особенность печей фирмы «КТИ» состоит в двухрядности расположения всего (однопоточного) или части (многопоточной) змеевика и подача пирогаза в ЗИА от восьми (для МК) или четырёх (для GK-II и GK-IV) змеевиков.

Очевидно, что наилучшим вариантом печи для пиролиза фракции гидрогенизата процесса «Гидроконвертор» с температурой начала кипения $>340^{\circ}\text{C}$ будет являться печь голландской фирмы «КТИ», оборудованная восемью змеевиками типа GK-IV, позволяющими вести процесс пиролиза 21-24 т/ч тяжёлого сырья при температуре до 870°C , времени контактирования 0,35 с и давлении на выходе из змеевика 0,16 МПа. При этом обеспечивается выход этилена до 35 % (с учётом рецикла этана). Для переработки 78,5 т/ч сырья при разбавлении 60 % водяного пара установка должна иметь $78,5 \cdot 1,6 / 21 \approx 6$ печей для пиролиза фр. $>340^{\circ}\text{C}$ и одну для пиролиза этана рецикла.

При повышении температуры пиролиза до 870°C и сокращении времени реакции до 0,4 с и ниже температура дымовых газов на выходе из топочной камеры превышает 1050°C . Так как при этом дымовой газ несёт большое количество тепла то в конвекционную зону добавляется секция перегрева пара высокого давления.

Для повышения термического КПД печи пиролиза необходимо снижать температуру дымовых газов перед выбросом в атмосферу. Так при температуре его $100-120^{\circ}\text{C}$ КПД печи может достигать 93-94 %, однако конечная температура дымовых газов ограничивается точкой росы. При этом дымовая труба за счёт естественной тяги не может создать необходимое разрежение, поэтому необходимо использовать дымососы.

Стены топочной камеры печи фирмы «КТИ», где расположены горелки, ограждены металлическим листом. Воздух, проходя между ними и стеной топочной камеры, нагревается, и горячим (100°C) поступает в горелки, при этом расход топлива сокращается на 5 %. Как видно эта печь имеет мощную систему рекуперации тепла, позволяющую увеличить КПД до 95 %. Для контроля процесса и управления печью используется мощный электронно-вычислительный комплекс.

Как уже говорилось, пребывание продуктов пиролиза в зоне высоких температур приводит к уменьшению содержания в них целевых продуктов – олефинов и диенов – в результате их участия во вторичных реакциях конденсации и полимеризации. Поэтому необходимо осуществить быстрое охлаждение пирогаза (закалку) до температуры, при которой прекращаются нежелательные реакции. Закалку можно осуществить двумя способами:

- 1) непосредственное смешение с водой;
- 2) передача 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 закалочно-испарительных аппаратов (ЗИА), в которых быстрое охлаждение пирогаза осуществляется за счёт испарения воды с получением водяного пара высокого давления.

Конструкция ЗИА должна обеспечивать:

1) минимальное время пребывания пирогаза (0,01-0,03 с) от выхода из змеевика до момента достижения температуры, при которой прекращаются вторичные реакции;

2) минимальный перепад давления (до 0,03 МПа для чистой поверхности), что соответствует селективности пиролиза;

3) температуру стенки охлаждающей поверхности, превышающую температуру конденсации тяжёлых продуктов пиролиза, которая зависит от вида используемого сырья.

В настоящее время разработано большое количество различных конструкций ЗИА. Наиболее эффективной при переработке тяжёлого сырья в многопоточной печи является двухступенчатая закалочная схема. Первая ступень представляет собой ультраселективный закалочно-испарительный аппарат «USX» типа «труба в трубе» представленный на рисунке 1.10. Большой диаметр внутренней трубы (90-140 мм) обеспечивает незначительный перепад давления 0,01 МПа. Время пребывания пирогаза в зоне температур – от выхода из змеевика до прекращения реакции пиролиза – составляет менее 0,015с. Длина аппарата составляет 10-13 метров.

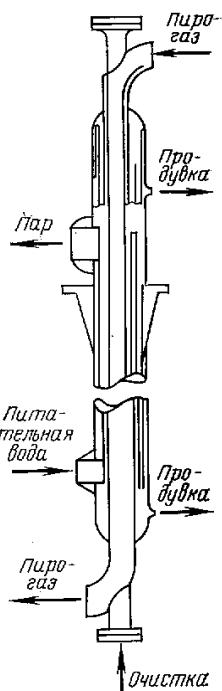


Рисунок 1.10 – Закалочно-испарительный аппарат типа «USX»

Каждый из восьми змеевиков печи фирмы «КТІ» соединяется с одним аппаратом «USX» затем потоки объединяются в два, каждый из которых поступает в отдельный ЗИА второй ступени, представляющий собой кожухотрубчатый теплообменник с плавающей головкой и съёмным трубным пучком. Пиро-

газ поступает в трубное пространство ЗИА второй ступени снизу, что исключает забивку входной трубной решётки частицами кокса. Температура пирогаза на выходе из аппарата регулируется уровнем котловой воды в нём. Такая система позволяет получить не только высокие выходы целевых продуктов, но и рекуперировать максимальное количество тепла пирогаза.

Таким образом, сырьё (фракция гидрогенизата $>340^{\circ}\text{C}$) насосом Н-1 забирается из резервуара Е-1 и подогревается в теплообменнике Т-1 за счёт тепла закалочного масла (ТСП). Подогретое до 120°C сырьё подаётся в верхний змеевик низкотемпературной конвекции печи пиролиза П-1÷6 фирмы «КТИ», где оно нагревается до 160°C . На выходе из верхней конвекционной зоны сырьё смешивается с водяным паром (1,2 МПа, 60 % от расхода сырья), поступает в зону высокотемпературной конвекции, где нагревается до 550°C . Далее поток поступает в зону радиации. Радиантная часть змеевиков выполнена в виде двухрядного вертикального экрана в которых происходит термическое разложение углеводородов по радикально-цепному механизму при 870°C за счет тепла сжигаемого топливного газа и радиации боковых стен и свода печи. В качестве топлива на печах пиролиза используется предварительно подогретая метано-водородная фракция, поступающая из отделения газоразделения.

Этановая фракция-рецикл поступает из отделения газоразделения подогревается в теплообменнике до 60°C и поступает на пиролиз в такую же печь П-7, но меньшей производительности. Количество пара разбавителя составляет 50 % (масс.) от расхода этана. В печи П-1÷6 расположено 8 змеевиков типа GK-IV, а в печи П-7 два змеевика.

Первая ступень закалки пирогаза происходит в аппарате типа «USX» для каждого змеевика отдельно. Температура пирогаза в аппарате «USX» снижается с 870°C до 500°C . Печи пиролиза П-1÷6 имеют по два ЗИА второй ступени, а печь П-7 один. Пирогаз в ЗИА второй ступени охлаждается до 350°C .

Температура на выходе из ЗИА должна быть выше температуры конденсации самых тяжелых фракций смолы. В случае конденсации смолы произойдет быстрое закоксовывание, что приведет к сокращению цикла работы установки. Время пребывания паров в ЗИА должно быть меньше 0,1 с, а в трансферной линии от печи к ЗИА несколько сотых секунды. Дозакалка продуктов пиролиза осуществляется в узле впрыска масла большим количеством тяжелого масла (тяжелой смолы пиролиза), также с целью предотвращения коксообразования конденсирующейся смолы. Благодаря созданию высокой скорости в трубопроводе вся конденсирующаяся тяжелая смола выносится в колонну первичного фракционирования.

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:

- уменьшение парциального давления пиролизуемого сырья за счёт специальной конструкции змеевиков;

- механическая обработка внутренней поверхности труб змеевика;
- применение различных добавок – ингибиторов коксообразования.

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.

При добавлении в сырьё серы (в составе органического дисульфида) от 0,01 до 0,1 % отложение кокса на стенках реактора снизится в 4-20 раз. Добавляя в сырьё 0,1 % ПАВ (высокомолекулярные карбоновые кислоты) уменьшается в объёме концентрация и размер частиц – предшественников кокса.

Перспективные способы пиролиза. 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 тяжелых видов углеводородного сырья (мазут, вакуумный газойль, нефть). К числу таких процессов относят в первую очередь:

- пиролиз в присутствии гетерогенных катализаторов (каталитический пиролиз);
- высокотемпературный пиролиз с использованием газообразных теплоносителей (водяного пара, дымового газа, водорода);
- пиролиз в присутствии иницирующих добавок, гидропиролиз;
- пиролиз в расплаве металлов и их солей;
- термодиффузионные процессы.

В ходе разработки *каталитического пиролиза* исследовано влияние большого числа гетерогенных и гомогенных катализаторов. В условиях гетерогенно-каталитического пиролиза происходит увеличение селективности процесса и степени превращения сырья (выхода этилена). Результаты многочисленных работ, выполненных ими, позволили выявить каталитическую активность ряда соединений: оксидов металлов переменной валентности, оксидов и алюминатов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, а также некоторых алюмосиликатов. Обычно их наносят на носители, в качестве которых применяют пемзу, модификации оксидов алюминия и циркония, корунд, аморфные и кристаллические цеолиты. Так, например, применение ванадата калия (KVO_3) на синтетическом корунде, оксидов индия и калия на пемзе позволяет почти на 10% увеличить выход этилена по сравнению с результатами термического пиролиза высокой жесткости при сохранении выхода пропилена на прежнем уровне. Процесс каталитического пиролиза осуществляют в обогреваемых вертикальных трубах печей специальной конструкции. Варьируя состав катализатора, можно значительно изменять выход бутадиена. На отдельных катализаторах было исследовано влияние природы сырья, а при пиролизе индивидуальных олефинов высказаны предположения о возможных вариантах механизма каталитического пиролиза. Установлена специфическая роль водяного пара, взаимодействующего с поверхностью катализаторов. На опытных установках проведено исследование влияния коксообразования на каталитическую активность и отработаны условия регенерации катализатора, способного работать до

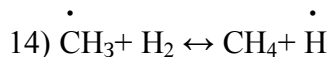
200ч (количество водяного пара около 75% по массе). Расчеты показали высокую эффективность каталитического пиролиза, приводящего к снижению на 10-12% себестоимости низших олефинов.

В настоящее время центр исследований этого направления из России перемещается в Японию. В 1995 году там начата разработка нового проекта энергосберегающего способа получения этилена из нефти низкотемпературным каталитическим пиролизом с целью замены традиционного энергоемкого процесса. Полагая, что на его создание потребуется 10 лет, стоимость предстоящих работ оценили в 192 млн. долларов. Основой разработки остается выбор катализатора, отвечающего совокупности всех требований процесса. Переход от существующей технологии к каталитическому пиролизу позволит сэкономить 200 тыс. м³ топлива (30% энергозатрат) на 1 млн. тонн этилена.

В качестве гомогенных инициаторов первичных реакций пиролиза был исследован широкий круг соединений. Целью их применения являлось снижение жесткости процесса при сохранении (увеличении) селективности и выхода по этилену. По различным причинам одни из самых активных инициаторов – пероксид водорода (высокая стоимость добавки) и хлороводородная кислота (проблемы коррозии) не получили практического применения. Отмечено положительное влияние некоторых кислородсодержащих органических соединений (кислоты, спирты, отходы различных производств, содержащие смеси этих и других окисленных углеводородов) на выход этилена, возрастающее с “утяжелением” исходного сырья.

Для уменьшения скоростей вторичных реакций и увеличения скорости газификации откладывающегося кокса в качестве добавок предложено применять органические и неорганические соединения S и P, соли и гидроксиды некоторых металлов. К синергетическому эффекту (увеличение скорости и снижение коксообразования) приводит использование в качестве активизирующей добавки продуктов озonoлиза определенных нефтепродуктов, включающих одновременно и серо- и кислородсодержащие фрагменты.

Другое направление — гидропиролиз, заключающийся в замене части водяного пара водородом. Роль водорода заключается в образовании радикалов •Н по реакции



Радикал •СН₃ замещается более активным радикалом •Н. С реакцией (14) конкурирует реакция:



Поэтому концентрация молекулярного водорода должна быть достаточно высокой. За счет реакции (13) при гидропиролизе возрастает выход этилена и снижается выход пропилена.

Кроме положительного влияния на скорость первичных реакций присутствие Н₂ снижает степень коксообразования. Недостатки варианта гидропиролиза связаны с дополнительным расходом водорода и увеличением объема газообразных продуктов пиролиза, что приводит к ухудшению показателей стадии

разделения пирогаза. С целью их устранения был предложен вариант поведения пиролиза в условиях повышенного давления водорода — 2,0-2,5 МПа. При повышении давления водорода возрастает выход этана, а выход этилена за счет этого уменьшается. В жестких условиях при пиролизе бензинов выход этилена составляет около 40%, метана — 34%. Аналогичные результаты получены при подаче в зону пиролиза нефти или газойля водородсодержащих продуктов предварительно проведенного пиролиза этана.

Термоконтактный пиролиз возможен с использованием жидких, газообразных и твердых теплоносителей. Применение же 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. К ним относятся: высокоэффективная теплопередача, возможность переработки практически любых видов сырья, простота непрерывной эвакуации сажи и кокса из зоны реакции. Пиролиз в расплавах позволяет получать из широких нефтяных фракций этилен с высоким выходом (до 25% при пиролизе нефти). Значительный комплекс работ в этом направлении с изучением различных способов технологического оформления процесса выполнен советскими учеными. Исследованы различные способы контактирования углеводородов с теплоносителем: барботаж через слой расплава, переработка в дисперсии или пленке расплава. По способу подвода тепла возможен прямой контакт расплава со средой либо через стенку аналогично процессу пиролиза в трубчатых печах.

Основные проблемы пиролиза в расплавах связаны с необходимостью нагрева и циркуляции теплоносителя. С целью их решения проверен вариант пиролиза в трубчатых печах с дисперсионно-кольцевым течением расплава. За счет повышения теплонапряженности поверхности змеевика удалось значительно сократить его длину, а значит, и время пребывания в нем сырья до 0,05 с. Соответственно наблюдали и увеличение выхода этилена при пиролизе бензина с 28 до 41%. Применение расплавов металлов с температурой плавления $< 300^{\circ}\text{C}$ 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. Этот процесс недостаточно изучен и не применяется в промышленности

Вариант пиролиза с использованием *высоконагретых газообразных теплоносителей* начали активно изучать еще в 60-х годах прошлого века. Первоначально использовали дымовые газы или их смесь с перегретым водяным паром преимущественно для получения ацетилена. Однако невысокие технико-экономические показатели этого направления заставили отказаться от него, ориентируясь на перегретый до $1600\text{--}2000^{\circ}\text{C}$ водяной пар. При температуре $900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ (на выходе из адиабатического реактора) и времени пребывания 0,005 с из нефти получают пирогаз с высоким содержанием этилена (до 21%) и ацетилена (до 13%), а также жидкий продукт, предназначенный для производства графитовых материалов. Японская фирма “Kurecha Chemical Industry” в 1970 году начала эксплуатацию промышленной установки такого типа мощно-

стью 100 тыс. тонн по перерабатываемой нефти. Дальнейшим развитием технологии этого процесса занимался консорциум японских фирм и “Union Carbide”. Мощность опытных установок была доведена до 2000 т этилена в год, но запланированные сроки промышленной реализации проекта все время отодвигаются. Аналогична судьба и русского аналога, применявшего в качестве теплоносителя смесь водяного пара и водорода и предназначенного для пиролиза вакуумного газойля и мазута.

Появление перспективных вариантов каталитического, инициированного, водородного пиролиза пока не привело к кардинальному пересмотру сложившихся представлений. Зато 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, согласно большинству прогнозов, сохранит за ним ключевые позиции в нефтехимии и в реально обозримом будущем.

- 1 Куппер Т. А., Баллард У. П. Термический крекинг, легкий крекинг (висбрекинг), термический риформинг - новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. М., "Химия", 1965, 5-6, с. 163.
- 2 Баллард У. П. Висбрекинг и термический крекинг нефтяных остатков.// Экспресс-информация. Серия "Химия и переработка нефти и газа", М., ВИНТИ, 1977, № 12, с. 16
- 3 Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987, - 240 с.
- 4 Черный И.Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1973, - 264 с.

2. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

ЗНАЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ КАТАЛИЗА

Уже в ранний период развития химической науки были открыты и изучены удивительные явления — влияние на скорость химических превращений присутствия веществ, не принимающих в реакции видимого участия. К их числу относятся: воздействие оксидов азота на окисление диоксида серы в производстве серной кислоты, открытое французскими учеными Клеманом и Дезормом в 1806 г., превращение крахмала в сахар в присутствии разбавленных кислот или диастазы ячменного солода, обнаруженное в Германии Кирхгофом (1811-1814 гг.), разложение аммиака и разбавленных растворов пероксида водорода под действием многих твердых тел, изученное французским химиком Тенаром (1813-1818 гг.), окисление паров спирта, эфира и водорода при комнатной температуре в присутствии платины, открытое крупнейшим английским ученым Дэви (1817 г.) и немецким ученым Деберейнером (1821г.), образование эфира из спирта в присутствии серной кислоты, обнаруженное Митчерлихом в Германии (1833 г.), и многие другие.

Митчерлих впервые раскрыл общность этих явлений, названных им контактными реакциями. Почти одновременно, в 1835 г., была опубликована классическая работа выдающегося шведского химика Берцелиуса, в которой он предложил для рассматриваемых явлений новый термин — катализ (от греческого слова *katalusiz* - разрушение).

Со времени введения Берцелиусом в 1835 г. слова "катализ" этому понятию придавался различный смысл. Да и сейчас сохранились значительные расхождения в определении катализа. Феноменологически катализ можно определить как изменение скорости химических реакции под влиянием веществ — катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции и восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав.

Особенно существенно, что при катализе происходит промежуточное химическое взаимодействие катализатора с реагирующими веществами. Этим подчеркивается химическая сущность катализа и проводится четкая граница между явлениями катализа и явлениями изменения скорости химических реакций под влиянием различных физических факторов, например под влиянием инертных насадок, когда скорость реакции между компонентами, находящимися в газовой или жидкой фазе, повышается вследствие увеличения поверхности контакта между этими фазами.

Решающая роль химического взаимодействия с катализатором вытекает из специфичности действия катализаторов. Каталитическую активность нельзя

рассматривать как универсальное свойство вещества и оценивать ее можно только по отношению к определенной реакции.

Многие катализаторы проявляют активность лишь в отношении одной или узкой группы реакций. Особенно специфично действие биологических катализаторов - ферментов. В большинстве случаев ферменты катализируют превращение лишь отдельных химических соединений среди большого числа сходных по строению и даже только одного из смеси изомеров, не вовлекая остальные в химическое превращение.

Наряду с этим некоторые катализаторы активны в отношении довольно широких групп реакций. Так, например, катализаторы кислой природы активны в отношении большого числа реакций изомеризации, гидролиза, дегидратации спиртов, алкилирования и многих других; катализаторы на основе металлического никеля ускоряют различные реакции гидрогенизации и т.д. Надо, однако, заметить, что и среди упомянутых выше типов катализаторов, активных в отношении больших групп реакций, наблюдаются значительные отличия в отношении превращения различных веществ. Наилучшими каталитическими свойствами для отдельных реакций обладают катализаторы определенного состава.

В соответствии с этим состав и химическое строение катализаторов чрезвычайно разнообразны.

В состав промышленных катализаторов входят в различных сочетаниях соединения почти всех элементов. Большинство катализаторов включает в свой состав несколько элементов. Они могут быть в элементной форме, как, например, многочисленные металлические катализаторы и активированный уголь, или в виде различных соединений, как сравнительно простых - оксиды, сульфиды, галогениды и др., так и весьма сложных, например комплексы металлов с органическими лигандами или такие многоатомные соединения белковой природы, какими являются ферменты.

Очень важной особенностью катализа является сохранение катализатором своего состава в результате промежуточных химических взаимодействий с реагирующими веществами. Катализатор не расходуется в процессе катализа. Количество реагирующего вещества, которое может испытать превращение в присутствии определенного количества катализатора, не ограничивается какими-либо стехиометрическими соотношениями и может быть очень большим.

Таким образом, явления катализа не связаны с изменением свободной энергии катализатора. Этим каталитические реакции коренным образом отличаются от индуцированных реакций, когда определенная химическая реакция ускоряется в результате протекания других реакций, химического превращения индуктора. Количество вещества, превращенного по индуцируемой реакции, зависит от количества израсходованного индуктора. При катализе такой зависимости нет.

Из этого не следует, что при течении каталитической реакции катализатор не претерпевает никаких изменений. Во многих случаях наблюдаются изменения структуры катализатора, а иногда и его состава в результате взаимодействия с примесями или даже основными компонентами реакционной смеси. Характерным для катализа является то, что все эти изменения представляют собой побочные процессы, ни в коей мере не обуславливающие каталитическое действие.

В большинстве технических каталитических процессов небольшое количество катализатора способствует превращению весьма значительных количеств реагирующих веществ. Так, одна массовая часть катализатора вызывает превращения в производстве серной кислоты 10^4 , при окислении нафталина во фталевый ангидрид 10^3 , в производстве азотной кислоты окислением аммиака 10^6 мас.ч. реагирующего вещества.

Из того обстоятельства, что каталитическое действие не связано с изменением свободной энергии катализатора, однозначно вытекает невозможность смещения положения равновесия химической реакции под воздействием катализаторов.

Следовательно, вблизи состояния равновесия катализаторы должны в равной степени ускорять как прямую, так и обратную реакцию. При удалении от состояния равновесия это условие может и не выполняться.

Различают положительный катализ - увеличение скорости реакции под влиянием катализатора - и отрицательный катализ, приводящий к уменьшению скорости химического превращения. При положительном катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором открывает новый, более легкий реакционный путь. При отрицательном катализе, наоборот, взаимодействие с катализатором исключает один из возможных путей реакции, оставляя лишь более медленные, в результате чего реакция замедляется или даже полностью подавляется. Необходимо отметить, что распространенность и значение положительного катализа несоизмеримо больше, чем отрицательного. Комиссия по терминологии ИЮПАК предложила исключить термин "отрицательный катализ", объединив эти явления с другими видами замедления химических реакций под названием "ингибирование". Поэтому в дальнейшем мы будем говорить только о положительном катализе, называя его просто катализом.

РОЛЬ КАТАЛИЗА В РАЗВИТИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Отмеченные особенности явлений катализа, а именно то, что катализатор ускоряет химические превращения без расхода энергии и практически без расхода самого вещества катализатора, и делают катализ чрезвычайно ценным средством осуществления химических превращений в промышленности.

Остановимся кратко лишь на некоторых каталитических промышленных процессах. Хотя явления катализа очень широко распространены в природе и человеку пришлось уже давно с ними столкнуться, широкое использование катализа в промышленности началось только в текущем столетии.

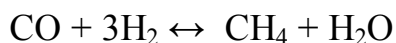
Каталитические процессы используются для производства водорода, служащего сырьем для синтеза аммиака и ряда других производств химической технологии. Наиболее дешевым источником водорода является природный газ. Первая стадия получения водорода включает взаимодействие метана с водяным паром при частичном добавлении кислорода или воздуха при температуре 1130-1270 К. В качестве катализатора используется никель, нанесенный на термостойкие носители.

В результате этой реакции наряду с водородом образуется в значительном количестве оксид углерода. Путем взаимодействия оксида углерода с водяным паром при более низких температурах с использованием оксидных катализаторов удастся окислить СО до СО₂, при этом образуется водород. До последнего времени в качестве катализатора для осуществления этой реакции применялся Fe₃O₄ с добавками оксида хрома. Такой катализатор достаточно активен только при температурах выше 670 К. При этой температуре равновесие реакции



даже при избытке водяного пара значительно смещено влево и конечная реакционная смесь содержит значительное количество оксида углерода, присутствие которого резко снижает активность катализаторов синтеза аммиака. Для удаления остатков СО необходимо было применять сложную промывку газовой смеси аммиачным раствором Cu₂O под давлением.

За последние годы были найдены новые катализаторы взаимодействия оксида углерода с водяным паром, содержащие медь в форме различных шпинелей или других оксидных соединений. Такие катализаторы обеспечивают высокую скорость превращения оксида углерода уже при температуре 450-560 К. Благодаря этому, конечное содержание оксида углерода может быть снижено до десятых долей процента, а сложная операция отмывки заменена более простым процессом превращения остатка оксида углерода в безвредный для катализаторов, в том числе и при синтезе аммиака, метан:



Этот процесс осуществляется также каталитически с помощью никелевых катализаторов. Таким образом, разработка более активного катализатора позволила существенно упростить технологическую схему.

В качестве еще одного примера можно привести каталитические процессы нефтепереработки. В 1920-е годы переработка нефти ограничивалась ректификацией и разложением при нагревании до высоких температур, так называемым термическим крекингом, без применения катализаторов. Только в конце 1930-х годов были сделаны первые попытки использовать для переработки нефти каталитические процессы.

Изобретатель каталитического крекинга французский инженер Гудри в докладе на II Международном конгрессе по катализу обратил внимание на то, что в обзоре Американского института нефти о состоянии и перспективах промышленности нефтепереработки, опубликованном в 1935 г., ни разу не упоминается слово "катализ", а через несколько лет каталитические методы вызвали коренное преобразование этой отрасли промышленности. Эффективность применения катализа оказалась столь значительной, что за несколько лет в нефтеперерабатывающей промышленности произошла подлинная техническая революция, позволившая на основе применения катализаторов резко повысить как выход, так и качество получаемых моторных топлив,

В настоящее время свыше 80% нефти перерабатывается с использованием каталитического крекинга, риформинга, гидрогенолиза сернистых соединений, гидрокрекинга и других каталитических процессов. В табл. 2.1 приведены важнейшие современные каталитические процессы нефтепереработки.

Таблица 2.1 Современные каталитические процессы нефтепереработки

Процесс	Катализатор	Условия проведения процесса
1. Крекинг	Цеолитсодержащие катализаторы с добавками редкоземельных элементов; Pt, Cr	740-790 К, 0.2-0.3 МПа
2. Риформинг	Полиметаллические катализаторы: Pt, Re, Ir (Cl^- , SO_4^-)/ Al_2O_3	740-790 К, 0.8-1.5 МПа
3. Гидроочистка	Алюмо кобальт-молибденовый, алюмоникель-молибденовый, алюмо-никель-молибден-силикатный	600-680 К, 3-5 МПа
4. Гидрокрекинг	Цеолитсодержащие катализаторы с нанесенными соединениями Ni, Co, Mo и добавками Pt, Pd; $\text{WS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (Co-Mo)/ Al_2O_3 и др.	520-740 К, 5-15 МПа
5. Изомеризация	Pt, Pd (Cl^- , F^-)/ Al_2O_3 ; цеолиты	360-770 К, 0.5-4 МПа

Каталитический крекинг ранее осуществляли при температурах 670-770 К с использованием синтетических и природных алюмокремниевых, кремнемаг-

ниевых, алюмокремнециркониевых и других катализаторов кислотной природы. В последние годы широкое промышленное использование получили катализаторы на основе кристаллических синтетических цеолитов. Активность этих катализаторов, особенно содержащих оксиды редкоземельных элементов, значительно выше, чем аморфных алюмосиликатных катализаторов.

Применение катализаторов позволяет не только увеличить скорость образования углеводородов более низкой молекулярной массы, но и повысить выход ценных фракций по сравнению с термическим крекингом.

В результате образования коксоподобных отложений активность катализаторов в процессе крекинга быстро снижается, но может быть полностью восстановлена путем обжига в кислородсодержащей среде.

Особенно эффективным оказалось проведение крекинга в псевдоожиженном слое тонкодисперсного катализатора, позволяющее легко осуществлять циркуляцию катализатора через реактор и регенератор.

Каталитический крекинг является наиболее высокотоннажным промышленным каталитическим процессом. С его помощью в настоящее время перерабатывается свыше 300 млн т нефти в год, что требует ежегодного расхода около 300 тыс. т катализаторов.

Несколько позже, в 1950-х годах, в нефтеперерабатывающей промышленности начал широко использоваться каталитический риформинг. Ранее этот процесс осуществляли при температуре 740-790 К и давлении 1,5-4 МПа, применяя в качестве катализатора преимущественно платину, нанесенную на оксид алюминия, обработанный хлористым водородом для увеличения кислотных свойств. В настоящее время процесс проводится при 0,8-1,5 МПа благодаря использованию новых полиметаллических катализаторов.

В процессе риформинга протекают реакции дегидрирования нафтенов в ароматические углеводороды, циклизации парафинов и олефинов и изомеризации пятичленных циклических углеводородов в шестичленные.

В настоящее время каталитический риформинг используется для переработки более 200 млн т нефти в год. Его применение позволило не только повысить качество моторного топлива, но и вырабатывать значительные количества ароматических углеводородов для нужд химической промышленности.

Ценным побочным продуктом каталитического риформинга является водород. Появление дешевого водорода позволило широко использовать каталитическую гидроочистку нефтепродуктов, содержащих серу, с выделением ее в виде H_2S . Для этой цели могут применяться различные катализаторы гидрирования. Наибольшее распространение получили катализаторы, приготовляемые из оксидов кобальта и молибдена, нанесенных на оксид алюминия. Кроме того,

перспективными катализаторами являются те же каталитические композиции, но с добавками цеолитов.

Условия проведения процесса зависят от свойств очищаемого сырья, но чаще всего лежат в пределах 600-680 К и 3-5 МПа. Гидроочистке подвергается ежегодно около 300 млн т нефтепродуктов. Этот процесс позволяет получать значительные количества серы, облегчает последующие каталитические процессы переработки нефти, а также уменьшает загрязнение атмосферы выхлопными газами при сжигании моторного топлива.

В последнее время значительное развитие получил процесс гидрокрекинга, при котором одновременно осуществляются реакции крекинга, изомеризации и гидроочистки. Применение катализаторов позволяет осуществлять этот процесс при 520-740 К, давлении около 5-15 МПа и получать значительный выход дизельного топлива с высоким цетановым числом. В качестве катализаторов используют сульфид вольфрама, смешанные вольфрам-никелевые сульфидные катализаторы на носителях, кобальт-молибденовые катализаторы на оксиде алюминия, с добавками Ni, Pt, Pd и других металлов на аморфных или кристаллических цеолитах.

Для улучшения качества бензинов служат процессы каталитической изомеризации с использованием платиновых и палладиевых катализаторов на различных носителях.

Из сказанного можно заключить, что каталитические методы занимают в настоящее время ведущее положение в нефтепереработке. Благодаря катализу ценность продуктов, получаемых из нефти, удалось повысить в несколько раз. Отметим, что эта тенденция продолжается и сейчас. В связи с ростом цен на нефть становится крайне важным наиболее полно использовать все ее компоненты. Надо полагать, что рост стоимости нефти будет продолжаться, так как постепенно придется переходить к таким ее источникам, которые представляют большие трудности для эксплуатации. Поэтому крайне важно повышать степень извлечения из нефти ценных продуктов, что может быть достигнуто более широким применением совершенных катализаторов.

Надо признать, что глубина переработки нефти пока невелика, это обусловлено не столько техническими трудностями, сколько балансом нефтепродуктов, основную долю которых составляет котельное топливо. Экономически, во всяком случае в перспективе, это невыгодно. Необходимо резко повысить долю вторичных каталитических процессов нефтепереработки. Потребность в жидком котельном топливе должна компенсироваться использованием угля.

Более перспективной возможностью каталитических методов в нефтепереработке является отказ от свойственного современным процессам глобального превращения всех сложных соединений, находящихся в нефтях. Так, все сернистые соединения подвергаются гидрогенолизу с выделением сероводорода.

да. Между тем многие из них представляют значительную самостоятельную ценность. То же справедливо в отношении азотсодержащих, металлокомплексных и многих других соединений. Очень важно было бы выделять эти вещества или подвергать их индивидуальным каталитическим превращениям с получением ценных продуктов. Примером может служить получение серосодержащих экстрагентов типа сульфоксидов и сульфонов, образующихся при каталитическом окислении сернистых соединений, содержащихся в нефтях и котельном топливе. Несомненно, что этим путем катализ позволит значительно повысить эффективность нефтепереработки.

Область применения катализа продолжает быстро расширяться, и перед исследователями возникают новые важные задачи. В связи с резким повышением стоимости нефти ведутся широкие разработки получения жидкого топлива из угля. За основу взяты старые каталитические методы, использовавшиеся в Германии во время второй мировой войны (рис. 2.1). Новым в методе гидрирования является экстракция органического вещества угля с получением тяжелого масла, подвергаемого далее каталитическому гидрированию под давлением. Весьма перспективны и методы синтеза жидкого топлива из газа, состоящего из оксида углерода и водорода, получаемого путем газификации угля водяным паром. Метод Фишера-Тропша используется в настоящее время в Южно-Африканской республике. Недостатком его является то, что получаемый бензин состоит в основном из нормальных парафинов, обладает поэтому низким октановым числом и требует вторичной переработки. Дизельная же фракция при хороших топливных характеристиках обладает высокой температурой застывания, что исключает ее применение в условиях нашей страны.

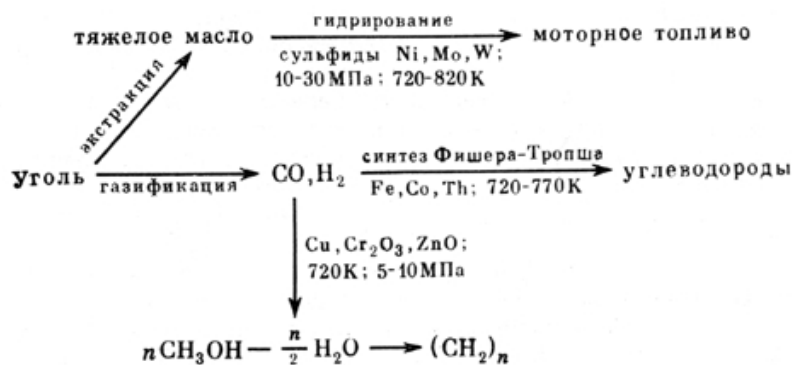


Рисунок 2.1 Получение жидкого топлива из угля.

Более интересен путь синтеза углеводородов, предложенный первоначально американской фирмой "Мобил", через образование метанола и последующее его разложение на катализаторе, содержащем сверхвысококремнеземистый цеолит. Синтез метанола осуществляется при давлении 5-10 МПа на оксидном медьсодержащем катализаторе. Дегидратация метанола не требует повышенного давления и протекает через диметилловый эфир с образованием олефинов. Олефины на этом же катализаторе в результате перераспределения водорода образуют смесь изопарафинов и ароматических углеводородов. Выход

бензиновой фракции может быть доведен до 60-70% при октановом числе 90-95. Дизельная фракция в этих условиях составляет около 10% и имеет хорошие качества по цетановому числу и температуре застывания.

Возможен также вариант получения углеводородов из синтез-газа, минуя стадию выделения метанола. Степень превращения синтез-газа в метанол ограничивается обратимостью реакции и в современных установках не превышает 4% за цикл. Применение полифункциональных катализаторов, осуществляющих как синтез метанола, так и его превращение в углеводороды, позволяет значительно увеличить превращение за цикл и существенно упростить процесс. Этот метод положительно отличается от классического процесса Фишера-Тропша качеством получаемого бензина и очень малым образованием метана, но в отличие от процесса фирмы "Мобил" требует при его проведении повышенного давления – 3-5 МПа.

Изложенные методы получения углеводородов как через метанол, так и прямым путем с помощью полифункциональных катализаторов могут быть использованы для производства жидкого топлива из природного газа. Такие производства целесообразно создавать вблизи крупных газовых месторождений для облегчения транспорта горючего, так как трубопроводы для перемещения жидкого топлива много дешевле, чем для перемещения газа. Кроме того, они полезны для обеспечения жидким топливом многих отдаленных районов, располагающих газом, транспорт жидкого топлива к которым затруднен.

В ближайшие годы, несомненно, получит широкое распространение применение твердых катализаторов для сжигания топлива. В настоящее время топливо сжигается в основном в факельных печах при температуре 1470-1870 К с низким коэффициентом полезного использования тепла. Предложен способ сжигания топлива в каталитическом реакторе в псевдоожиженном слое катализатора с одновременным отводом тепла для требуемых целей. Благодаря присутствию катализатора, сжигание топлива осуществляется достаточно полно без избытка воздуха при достаточно низкой температуре - 670-970 К. Тепловая напряженность реакционного объема много больше, чем в факельных топках, что позволяет в несколько раз сократить размеры и массу установок. Пониженная температура горения исключает образование вредного оксида азота. На основе каталитических генераторов тепла могут быть созданы малогабаритные паровые котлы, аппараты для подогрева воды, испарения нефтяных фракций в процессах нефтепереработки, для термической обработки, диспергирования и активации твердых материалов, сушки порошковых материалов, для адсорбционно-контактной сушки зерна, сельскохозяйственных продуктов и материалов, чувствительных к перегревам, и для других целей.

Широкой областью применения катализа становится обезвреживание выбросов промышленности и транспорта. Уже в настоящее время надежно решена задача каталитического сжигания оксида углерода и большинства органических

соединений в газовых выбросах промышленных предприятий. Принципиально решена проблема каталитического восстановления оксидов азота, в том числе и селективного восстановления аммиаком в смесях, содержащих кислород.

Существенно сложнее задача обезвреживания выхлопных газов автотранспорта вследствие различия условий, необходимых для восстановления оксидов азота и полного окисления органических соединений и оксида углерода. Значительные трудности создает изменчивость состава выхлопных газов, зависящая от условий работы автотранспорта. Тем не менее, разработаны каталитические очистители, позволяющие почти полностью очищать выхлопные газы от оксида углерода и органических соединений и в значительной степени снижать концентрацию оксидов азота.

Еще более трудной задачей является каталитическая очистка сточных вод. В последнее время удалось достигнуть определенных успехов в очистке сточных вод некоторых производств от фенолов, сернистых соединений и других вредных компонентов путем применения в качестве катализаторов комплексов некоторых переходных металлов, а также комплексных катализаторов, закрепленных на носителях.

Значительное развитие каталитические методы получают и в решении продовольственной проблемы. Кроме производства удобрений, катализ будет играть существенную роль в производстве незаменимых аминокислот для улучшения кормов в животноводстве, гербицидов, инсектофунгицидов и других препаратов, необходимых для растениеводства. Катализ является важнейшим методом осуществления в промышленности химических превращений. В настоящее время около 80% всей химической продукции изготавливается каталитическим путем. Эта доля быстро возрастает по мере усложнения химических превращений, осваиваемых промышленностью. Среди новых производств доля каталитических процессов превышает 90%. От развития катализа в значительной степени зависит прогресс химической и других отраслей промышленности. Реализация многих термодинамически возможных и экономически выгодных процессов, получение новых продуктов, осуществление более совершенных технологических схем, использование доступных сырьевых ресурсов - все это перспективные задачи для поиска новых и совершенствования уже используемых катализаторов.

Упомянутые примеры охватывают очень малую долю применяемых в промышленности каталитических процессов. Однако и из них отчетливо вытекают некоторые общие выводы.

1. Катализ позволяет интенсифицировать химические превращения, включая и такие реакции, которые без катализатора не протекают с заметной скоростью.

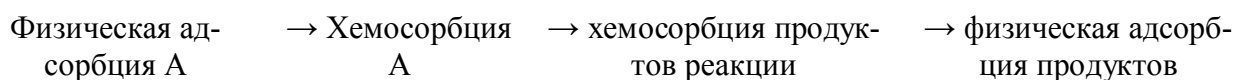
2. Катализаторы позволяют направлять химическое превращение в сторону образования определенного, желаемого продукта из ряда возможных.
3. В реакциях, приводящих к образованию высокомолекулярных продуктов, с помощью вариации свойств катализаторов можно регулировать строение получаемого вещества и благодаря этому свойства конечных материалов.
4. Катализ - явление специфичное. Нет веществ, которые обладали бы каталитическими свойствами в общей форме. Для каждой реакции должен использоваться свой особый катализатор.

Основные стадии промежуточного взаимодействия при гетерогенном катализе

В простейшем случае мономолекулярной реакции, приводящей к изомеризации или диссоциации вещества А:



каталитическое превращение может включать следующие стадии:



Изменение энергии вдоль пути реакции представлено на рис. 2.2. Физическая адсорбция (точка II) протекает с большой скоростью без энергии активации и приводит к равновесному покрытию поверхности катализатора. С повышением температуры равновесное покрытие уменьшается, и начиная с определенной температуры может непосредственно осуществляться хемосорбция. Хемосорбция реагирующего вещества осуществляется через активированный комплекс (точка 1), энергия которого превышает энергию реагирующего вещества, т.е. в большинстве случаев характеризуется определенной энергией активации. Величина энергии активации (E_2) определяет скорость хемосорбции.

При хемосорбции (точка III) происходит смещение электронной плотности, приводящее к ослаблению или разрыву некоторых связей в молекуле реагирующего вещества и образованию новых связей с поверхностными атомами твердого катализатора. Эти изменения могут в определенных случаях приводить к уменьшению энергии активации превращения реагента в хемосорбированные продукты реакции (IV) через активированный комплекс (2). Энергия активации (E_2) характеризует скорость этого этапа и зависит от рода химического превращения и природы реагента и катализатора, определяющих строение и энергию продукта хемосорбции.

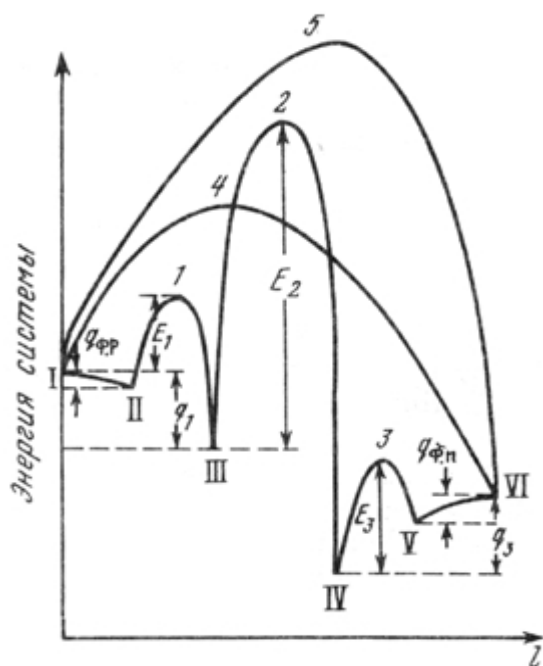


Рис. 2.2. Изменение энергии при движении вдоль пути реакции I при гетерогенном катализе мономолекулярного превращения. / - исходное вещество; //- физическая адсорбция исходного вещества; ///— хемосорбция исходного вещества; IV- хемосорбция продуктов реакции; V - физическая адсорбция продуктов реакции; VI - продукты реакции; 1,2,3- активированные комплексы хемосорбции исходного вещества, превращения и десорбции продуктов реакции; 4 – активированный комплекс каталитической реакции, протекающей без хемосорбции; 5 — активированный комплекс некаталитической реакции; E_1 , E_2 и E_3 - соответствующие энергии активации; $q_{ф.р}$, $q_{ф.п}$ - теплоты физической адсорбции реагентов и продуктов соответственно

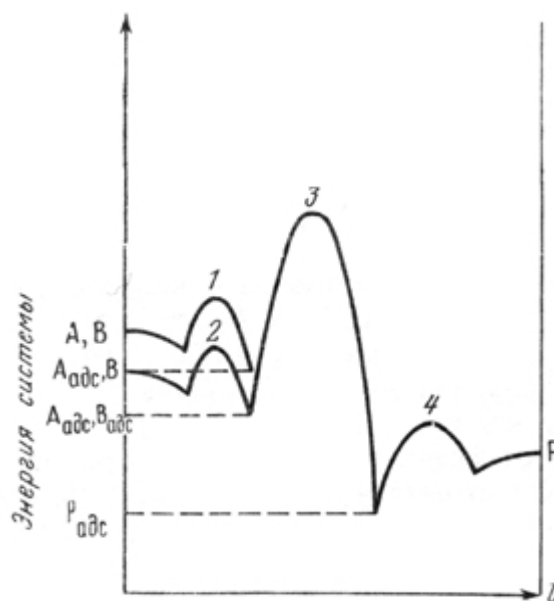


Рис. 2.3. Изменение энергии при гетерогенной каталитической бимолекулярной реакции. 1, 2, 3, 4 — активированные комплексы хемосорбции реагентов A и B, химического превращения

Десорбция продуктов реакции также связана с энергией активации (E_3), тем большей, чем выше теплота хемосорбции продуктов реакции. Десорбция физически адсорбированных продуктов реакции требует энергии активации, равной теплоте их физической адсорбции, которая много ниже теплоты хемосорбции, и поэтому покрытие поверхности катализатора физически адсорбированными продуктами реакции всегда очень близко к равновесному.

Скорости стадий хемосорбции, химического превращения и десорбции характеризуются различными значениями энергии активации в зависимости от природы катализатора и реагирующего вещества. Следует отметить, что пре-

дэкспоненциальные множители разных стадий различны, и нельзя поэтому утверждать, что всегда наиболее медленной будет стадия с самым высоким энергетическим пиком. Так, в рассматриваемом случае мономолекулярной реакции скорость хемосорбции

$$w_1 = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{1\#}}{f_A f_K} \exp(-E_1/RT) [A] [K]$$

Скорость химического превращения

$$w_2 = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{2\#}}{f_X} \exp(-E_2/RT) [X]$$

Скорость десорбции

$$w_3 = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{3\#}}{f_Y} \exp(-E_3/RT) [Y]$$

Здесь $f_{1\#}$, $f_{2\#}$, $f_{3\#}$ - суммы состояний активированных комплексов; f_A , f_K , f_X , f_Y - суммы состояний реагирующего вещества в газовой фазе, участков на поверхности катализатора, на которых осуществляется хемосорбция, хемосорбированных молекул реагента и хемосорбированных молекул продукта; E — энергия активации; $[A]$ — концентрация реагирующего вещества в газовой фазе, моль/см³; $[K]$ - число свободных участков, отнесенное к 1 см³ газовой фазы; $[X]$ - то же, для участков, занятых хемосорбированными молекулами реагирующего вещества; $[Y]$ - то же, для участков, занятых хемосорбированными молекулами продукта.

Если K , X , Y и активированные комплексы локализованы на поверхности и обладают только колебательными степенями свободы, то значения f_K , f_X , f_Y , $f_{i\#}$ близки к 1.

Тогда соотношения скоростей стадий, отнесенных к одному участку поверхности, участвующему в реакции,

$$\frac{w_1}{[K]} : \frac{w_2}{[X]} : \frac{w_3}{[Y]} = \frac{[A]}{f_A} \exp(-E_1/RT) : \exp(-E_2/RT) : \exp(-E_3/RT)$$

Сумма состояний многоатомной молекулы в газовой фазе (f_A) лежит в пределах 10^{26} - 10^{29} . Концентрация A зависит от его давления и температуры. При атмосферном давлении и температуре 500 К $[A] = 1,6 \cdot 10^{20}$. Для этих условиях $RT \ln([A]/f_A)$ лежит в пределах 50-75 кДж/моль.

На эту величину E_1 должна быть меньше E_2 и E_3 , для того чтобы скорость хемосорбции, отнесенная к одному свободному участку поверхности ($w_1/[K]$), была бы близка к соответствующим скоростям второй ($w_2/[X]$) и третьей ($w_3/[Y]$) стадий.

Если при некоторой температуре $w_1/[K]$ имеет тот же порядок, что $w_2/[X]$ и $w_3/[Y]$, то при повышении температуры первая величина станет меньше остальных и стадия хемосорбции будет лимитирующей. При этом снизятся наблюдаемая энергия активации и стационарная концентрация X .

В предельном случае стабильное хемосорбированное состояние реактанта может не возникать и взаимодействие с твердым катализатором ограничится образованием одного активированного комплекса с участием катализатора, превращение которого приведет сразу к продуктам реакции и освобождению участка поверхности катализатора. Соответствующий путь каталитической реакции изобразится линией I—4—VI на рис. 2.2.

В проведенном анализе предполагалась необратимость всех стадий. В случае обратимости быстрые стадии будут приводить к достижению равновесных концентраций промежуточных продуктов. Так, например, если стадии хемосорбции реактанта и десорбции продуктов протекают быстрее стадии химического превращения и приводят к достижению равновесных значений $[X_i]_p$ и $[Y_i]_p$ по отношению к концентрациям в газовой фазе, то скорость реакции

$$w = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{2\#}}{f_X} \exp(-E_2/RT) [X]_p \quad (*)$$

При малых величинах равновесных покрытий

$$[X]_p \ll [K]_0 \quad \text{и} \quad [Y_i]_p \ll [K]_0$$

$$[X]_p = \frac{f_X}{f_A f_K} \exp(q/RT) [K]_0 [A]$$

где q_A - теплота хемосорбции реактанта; $[K]_0$ - общее число участков на поверхности катализатора, на которых может происходить хемосорбция A , отнесенное к 1 см^3 газовой фазы,

Подставив значение $[X]_p$ в (*), находим

$$w = \frac{k^* T}{h} \frac{f_{2\#}}{f_A} \exp[-(E_2 - q_A)/RT] [A] [K]_0$$

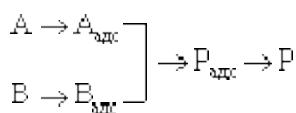
т.е. скорость реакции при постоянном E_A возрастает с увеличением теплоты хемосорбции, определяющей равновесное покрытие.

Сопоставляя реакционный путь с участием твердого катализатора (линия I–II–1–III–2–IV–3–V–VI на рис. 2.2) с энергией активации без катализатора (линия I–5–VI на рис. 2.2), иногда вводят понятие теплоты адсорбции активированного комплекса, понимая под ней разность энергий активированного комплекса некаталитической реакции и одного из активированных комплексов той же реакции в случае гетерогенного катализа. В рассмотренном выше случае мономолекулярной реакции с лимитирующей стадией химического превращения и равновесием хемосорбции теплота адсорбции активированного комплекса равна уменьшению энергии активации каталитической реакции по сравнению с реакцией без участия катализатора. Для той же реакции в случае быстрой и необратимой хемосорбции реагента уменьшение энергии активации при осуществлении реакции по каталитическому пути равно разности теплот хемосорбции активированного комплекса и реагента. Надо заметить, что понятие теплоты адсорбции активированного комплекса носит формальный характер и неплодотворно. Так, в рассматриваемом случае мономолекулярной реакции реакционный путь проходит через три энергетических максимума. Неясно, который из них надо рассматривать как продукт активированного комплекса некаталитической реакции, тем более что каждый из них в определенных случаях может отвечать лимитирующей стадии.

В случае бимолекулярных реакций гетерогенного катализа возможно несколько реакционных путей. Так, например, реакция



может осуществляться через стадии хемосорбции обоих компонентов, при предварительной хемосорбции только одного компонента и путем образования активированного комплекса стадии химического превращения из молекул реагентов газовой фазы и катализатора без их предварительной хемосорбции. Энергетическая схема первого случая

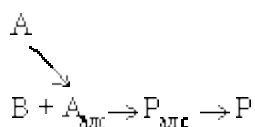


представлена на рис. 2.2 $A_{\text{адс}}$, $B_{\text{адс}}$, $P_{\text{адс}}$ - хемосорбированные реагенты и продукты.

Для осуществления стадии химического превращения хемосорбированные реагенты должны располагаться рядом на поверхности катализатора или достаточно быстро изменять свое положение путем поверхностной диффузии или в результате обратимости хемосорбции. Если эти процессы протекают с

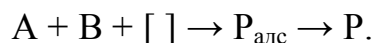
большой скоростью и покрытие поверхности хемосорбированными реагентами велико, то этому пути отвечает наибольшая величина предэкспоненциального множителя в выражении для скорости реакции. Рассмотренный вариант протекания бимолекулярной реакции часто называют "механизмом Лэнгмюра—Хиншелвуда". На рис. 2.3 десорбция продуктов реакции представлена протекающей через один активированный комплекс 4; вообще говоря, десорбция каждого продукта характеризуется отдельной величиной энергии активации, различной для разных продуктов.

При втором варианте



энергетическая схема изобразится линией, аналогичной линии I–1–2–3–VI (см рис. 2.2) для мономолекулярной реакции. Подвижность хемосорбированного реагента не имеет значения, но величина предэкспоненты может быть меньше, так как один из реагентов участвует в образовании активированного комплекса химического превращения из газовой фазы.

Еще меньше величина предэкспоненты при третьем варианте, когда активированный комплекс химического превращения образуется с участием газообразных молекул обоих компонентов:



Здесь [] - свободный активный участок поверхности катализатора, на котором возможно протекание реакции по третьему варианту.

Во многих случаях бимолекулярные реакции гетерогенного катализа протекают по еще более сложным схемам в результате диссоциативной хемосорбции реагентов, многократных превращений реагирующих веществ с выделением промежуточных продуктов в газовую фазу, взаимодействия промежуточных продуктов с реагентами и т.п. Это часто приводит к разнообразию конечных продуктов и сложным кинетическим закономерностям реакций гетерогенного катализа.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАТАЛИЗАТОРАХ

Катализаторы – это вещества, возбуждающие химические реакции или ускоряющие их протекание, при этом остающиеся неизменными и не входящие в состав конечных продуктов. Они являются неотъемлемой частью любого каталитического процесса и позволяют снижать энергию активации химических реакций.

Подбором оптимального состава катализатора можно регулировать соотношение скоростей целевых и побочных реакций, добиваясь наибольшей эффективности процесса. Проведение реакций в присутствии катализаторов позволяет также существенно снизить температуру их протекания. Однако *следует помнить, что, если с точки зрения термодинамики какая-либо реакция невозможна, то осуществить ее в присутствии катализаторов также нельзя.* Под свойствами катализатора понимают селективность, активность, стабильность и характеристику его пористой структуры.

Селективностью (или избирательностью) катализатора называют его способность ускорять только одну или несколько из ряда термодинамически вероятных целевых химических реакций в данных условиях и для данных сырьевых компонентов.

Активность катализатора характеризует его способность превращать компоненты сырья в конечные продукты и, в известной степени, производительность процесса. Чем она выше, тем меньше катализатора необходимо для превращения определенного количества исходных веществ в продукты за единицу времени. Активность твердого катализатора зависит не только от силы активных центров и их количества, но и от состояния его поверхности. Величину активности катализатора определяют в лабораторных условиях, где проводят изучаемый процесс при строго заданных параметрах. Активность катализатора по мере его эксплуатации снижается. Способность катализатора сохранять свои свойства под действием внешних факторов называется **стабильностью**. Чаще всего причинами снижения активности катализатора являются разрушение его структуры или дезактивация активных центров, которая наступает либо в результате отложения на них и в порах коксоподобных веществ, либо вследствие воздействия некоторых примесей, содержащихся в сырье и называемых *каталитическими ядами*.

Разрушение структуры катализатора, спекание его отдельных частиц и некоторые другие процессы могут быть вызваны жесткими условиями процесса, в частности, повышенной температурой, воздействием водяных паров и т.д.

Коксоподобные вещества накапливаются на поверхности частиц и в порах катализатора в результате протекания побочных реакций полимеризации, конденсации и уплотнения. Образовавшиеся крупные молекулы полиароматического строения, с одной стороны, прочно адсорбируются на активных центрах, а с другой, имея значительные размеры, превышающие диаметр микропор катализатора, не могут выйти из них. В результате они подвергаются дальнейшему уплотнению, покрывая всю поверхность катализатора и препятствуя протеканию адсорбции и химических превращений углеводородов сырья.

Действие каталитических ядов обусловлено их химическим взаимодействием с активными центрами или поверхностью пор катализатора. Для разных каталитических систем присущи свои каталитические яды. Так, катализаторы риформинга чувствительны к сернистым соединениям, которые химически взаимодействуют с металлической платиной. Кроме того, они достаточно быстро теряют свои свойства в присутствии азотсодержащих веществ и некоторых металлов (натрий, мышьяк и т.п.).

Восстановление активности катализатора называется его *регенерацией*. В зависимости от причин, вызвавших снижение активности, способы регенерации катализаторов могут быть различными. Кокс и коксоподобные вещества выжигают с поверхности частиц и пор катализатора в токе воздуха. Эта операция может осуществляться как непосредственно в реакторе, так и в специальном аппарате – регенераторе. При дезактивации катализатора каталитическими ядами возможно химическое восстановление его активности. Однако данное мероприятие на НПЗ практически не используют.

Твердые катализаторы должны обладать большой поверхностью. Чем больше площадь контакта фаз, тем выше вероятность протекания химических реакций. В связи с этим, практически все твердые катализаторы представляют собой высокопористые вещества. Обычно общая (суммарная внутренняя и внешняя) поверхность катализатора относится к единице его массы и называется *удельной поверхностью*. В зависимости от типа пористого вещества и степени развития пористой структуры его удельная поверхность может изменяться от 10 до 1500 м²/г.

3. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

К числу термокаталитических процессов используемых в нефтепереработке относятся каталитический крекинг, контактная очистка нефтяных остатков (ART) и каталитический пиролиз. Для нефтехимических предприятий эта группа процессов более широкая. В связи с тем, что каталитический пиролиз пока еще не получил надлежащего развития, то предметом нашего рассмотрения будет в основном **каталитический крекинг** – наиболее массовый процесс переработки нефтяной фракции 360-550°C и отчасти контактная очистка нефтяных остатков (в частности, процесс ART).

Каталитический крекинг среди вторичных процессов занимает особое место. Он, перерабатывая тяжелое сырье, позволяет дополнительно получать до 15-20% в расчете на нефть высокооктанового бензина. Кроме того, образующийся в процессе легкий каталитический газойль после соответствующей обработки можно использовать в качестве компонента дизельного топлива. В настоящее время существует достаточно много разновидностей установок каталитического крекинга, отличающихся друг от друга в основном конструкцией реактора и регенератора и их взаимным расположением. Абсолютное большинство из них составляют установки с псевдоожиженным слоем катализатора (процесс FCC) и лифт-реактором. Их объединяет один весьма существенный признак – сравнительно короткое время контакта (реакции) сырья с катализатором.

Следует сказать, что общая тенденция развития и совершенствования каталитического крекинга последних десятилетий заключалась, помимо всего прочего, в расширении сырьевой базы процесса за счет вовлечения в переработку тяжелых нефтяных дистиллятов и остатков. При этом оставалось неизменной главная цель – получение максимальных количеств высокооктанового бензина. Превращение тяжелого сырья потребовало значительного сокращения времени его пребывания в реакционной зоне, поскольку крупные углеводородные и гетероатомные структуры в большей степени склонны к коксообразованию, которое снижет выход бензина.

Глобальный характер упомянутой тенденции привел к появлению в мировой практике технологии, обозначенных термином "*короткое время контакта (Short Contact Time - SCT)*". Еще раз подчеркнем, что эти технологии используются исключительно для выработки бензина. В то же время в последние несколько лет интенсивно развивается другое направление каталитического крекинга, где основной задачей является получение газа, обогащенного олефинами (непредельными углеводородами) – ценным сырьем для нефтепереработки и нефтехимии (каталитический пиролиз).

Рассматриваемый в лекции процесс характеризуется очень коротким временем реакции, что нашло отражение в названии – "миллисеконд", и является последней разработкой фирмы UOP. Его главная цель – выработка высококачественного компонента бензина, что даст возможность ОАО "Мозырский НПЗ", на котором он введен в эксплуатацию выпускать товарные автомобильные бензины, близкие по качественному уровню европейским и мировым.

Химизм и механизм процесса изучался студентами специальностей 48.01.03 (Т.15.02) в курсе «Химия нефти и газа». Дополнительную информацию по данному процессу можно найти в литературных источниках [1-9,14,15,28] из списка рекомендуемой литературы. В связи с тем, что по процессу каталитического крекинга «миллисеконд» (фирменное название MSCC) в открытой литературе пока отсутствуют сведения, то далее речь пойдет в основном о нем. Данная технология внедрена на Мозырском НПЗ.

Каталитический крекинг MSCC

Сырье и продукты процесса

В настоящее время сырьем для установок каталитического крекинга чаще всего являются фракции, а в некоторых случаях и остатки от перегонки или переработки нефти, выкипающие при температурах выше 360°C. По химическому составу они представляют собой смесь алканов с прямой (н-алканы) и разветвленной (изо-алканы) углеродной цепью, циклоалканов, аренов и углеводородов гибридного строения различной молярной массы. В достаточно большом количестве в сырье присутствуют гетероатомные соединения, которые главным образом входят в состав смолисто-асфальтеновых веществ.

Различают широкие и узкие вакуумные фракции (дистилляты или погоны), получаемые при перегонке в вакууме:

При каталитическом крекинге в качестве сырья обычно используют широкие вакуумные фракции 350-500°C, 360-570°C, причем как прямогонные, так и подвергнутые предварительной гидрообработке (термическая обработка в присутствии катализаторов и водорода, например, процессы гидроочистки или легкого гидрокрекинга). Необходимость расширения сырьевой базы процесса обусловила в последние годы применение в качестве компонентов его сырья утяжеленных нефтяных фракций с концом кипения 540-580°C и остатков, например, мазута.

Компонентный состав сырья. В условиях Мозырского НПЗ сырье комплекса MSCC может состоять из одного или двух компонентов, т.е. установка работает по одному или другому варианту. Основным компонентом является гидроочищенный вакуумный газойль (ГВГО), поступающий с установки гидроконверсии. При необходимости добавляется второй компонент – мазут, получаемый при перегонке смеси белорусских нефтей в секции 100 установки ЛК-6У №1.

Остаток атмосферной перегонки белорусских нефтей является предпочтительным и более качественным компонентом сырья по сравнению с мазутом западно-сибирских нефтей, который не может быть использован для этой цели, т.к. имеет высокое содержание коксообразующих веществ, сернистых соединений и металлов, что снижает выход бензина, увеличивает выход кокса и количество выбросов оксидов серы с дымовыми газами регенерации.

В связи с использованием в процессе MSCC в качестве одного из компонентов сырья мазута, целесообразно привести классификацию фирм UOP и Kellogg применимости мазутов для каталитической переработки (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Классификация мазутов в качестве сырья каталитического крекинга

Тип мазута	Плотность, кг/м ³	Содержание металлов, мг/кг	Коксуемость по Конрадсону, %	Переработка
Фирма UOP				
I	менее 934	менее 15	менее 4	относительно легко
II	934-966	15-80	4-10	трудно
III	выше 966	более 80	более 10	подготовка сырья
Фирма Kellogg				
I	-	до 10	до 5	относительно легко
II	-	10-30	5-10	относительно легко
III	-	30-150	10-20	требуется гидроочистка
IV	-	более 150	более 20	требуется деасфальтизация с последующей доочисткой

Содержание мазута белорусских нефтей в сырьевой смеси при работе по второму варианту не должно превышать 40% мас., поскольку при увеличении его количества резко снижается активность и стабильность катализатора, выход бензина и возрастает выход кокса. Для приготовления сырьевой смеси постоянного качества на установке MSCC имеется специальный блок смешения (компаундирования).

Основные характеристики сырья. Одной из важных характеристик сырья является его *фракционный состав*, т.к. от него прямо или косвенно зависят все остальные свойства – плотность, групповой химический состав, содержание серы, коксуемость, полнота испарения сырья в реакторе.

Основной компонент сырья – ГВГО выкипает в пределах 320-540°C. При его получении необходимо обеспечить в нем содержание фракций до 450°C более 45%. Если количество этих фракций составляет менее 45% при работе на смесевом сырье, следует снизить долю мазута во избежание увеличения выхода кокса и потери активности катализатора. Мазут смеси белорусских нефтей имеет начало кипения 320-350°C. Для обеспечения полного испарения его в смеси с ГВГО в реакторе и минимального коксообразования содержание в нем фракций, выкипающих до 450°C, должно быть не менее 40%. При этом доля таких в сырьевой смеси должна составлять не менее 43%. Фракционный состав ГВГО и мазута определяется работой ректификационных колонн секции первичной перегонки нефти, установок вакуумной дистилляции мазута и гидроконверсии. С уменьшением в сырьевой смеси количества фракций, выкипаю-

щих до 450°C, повышается ее плотность, возрастает содержание полициклических углеводородов и асфальтосмолистых веществ, которые при крекинге вызывают усиленное коксообразование. Поэтому *плотность* при 20° не должна превышать 900 для ГВГО, 930 для мазута и 915 кг/м³ для сырьевой смеси. В то же время установлено, что с увеличением плотности сырья до 900 кг/м³, в том числе и при вовлечении в него остаточных компонентов, прямо пропорционально возрастает октановое число бензина каталитического крекинга (рис. 3.1).

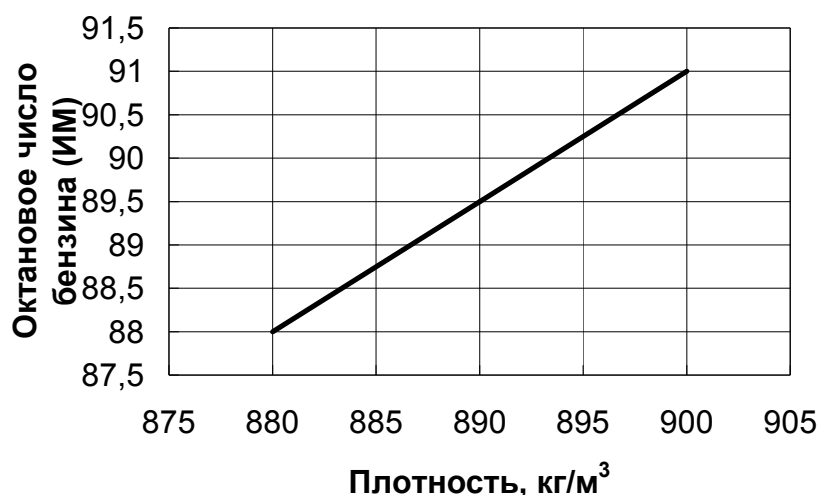


Рисунок 3.1 – Влияние плотности сырья (при конверсии 73%) на октановое число бензина (ИМ) каталитического крекинга

Это, по мнению специалистов, связано с тем, что при крекинге полициклических ароматических и гибридных углеводородов, смол и асфальтенов, во-первых, образуется большое количество моноциклических ароматических углеводородов и, во-вторых, за счет блокирования наиболее активных кислотных центров полиароматическими углеводородами снижается скорость перераспределения водорода и повышается выход непредельных соединений. В результате в бензиновой фракции накапливаются ароматические и олефиновые углеводороды, обладающие достаточно высокими октановыми числами. Кроме того, возможна дополнительная ароматизация бензина за счет реакций дегидрирования под влиянием отлагающегося никеля, концентрация которого в сырье при увеличении его плотности и конца кипения возрастает. Однако при уменьшении в сырье количества относительно легких фракций и повышении вследствие этого его плотности несколько увеличивается выход кокса, снижается выход бензина, падает активность катализатора и увеличивается количество вводимого в систему свежего катализатора. Это связано с тем, что в сырье растет содержание полициклических и асфальтосмолистых веществ, крекинг которых сопровождается повышенным коксообразованием. Кроме того, при утяжелении сырья возможно его неполное испарение, что приводит к слипанию частиц катализатора и потере его активности.

По *групповому химическому составу* наиболее благоприятным для процесса каталитического крекинга является сырье с содержанием парафино-нафтяных углеводородов более 50% мас., т.к. его крекинг обеспечивает повышенный выход бензина при минимальном коксообразовании. В сырье установки MSCC содержание парафино-нафтяных углеводородов достигает 65-70% мас.

Химическую природу сырья процесса каталитического крекинга можно оценить на основе *характеризующего фактора (К-фактор)*, который определяется по уравнению:

$$K = \frac{1,216\sqrt{T_{\text{ср.м}}}}{\rho_{15}^{15}}$$

где К – характеризующий фактор;

$T_{\text{ср.м}}$ – средняя молярная температура кипения сырья, К;

ρ_{15}^{15} – относительная плотность сырья.

Характеризующий фактор можно рассчитать, если имеются данные по фракционному составу сырья с фиксированием отбора фракций при пяти значениях температуры, в том числе при температуре 90% об. отгона. Эти данные нужны для определения средней температуры кипения.

Для парафинистого сырья К-фактор составляет более 12, парафино-нафтяного – 11,5-11,6 и для сырья с преобладанием ароматических углеводородов – менее 11,5. При оценке характеризующего фактора сырья установки MSCC, его можно определить только для ГВГО, для которого он ориентировочно равен 12, что указывает на его преимущественно парафиновую природу.

Однако следует иметь в виду, что высокое значение характеризующего фактора сырья снижает октановое число бензина, получаемого в процессе каталитического крекинга (рис. 3.2).

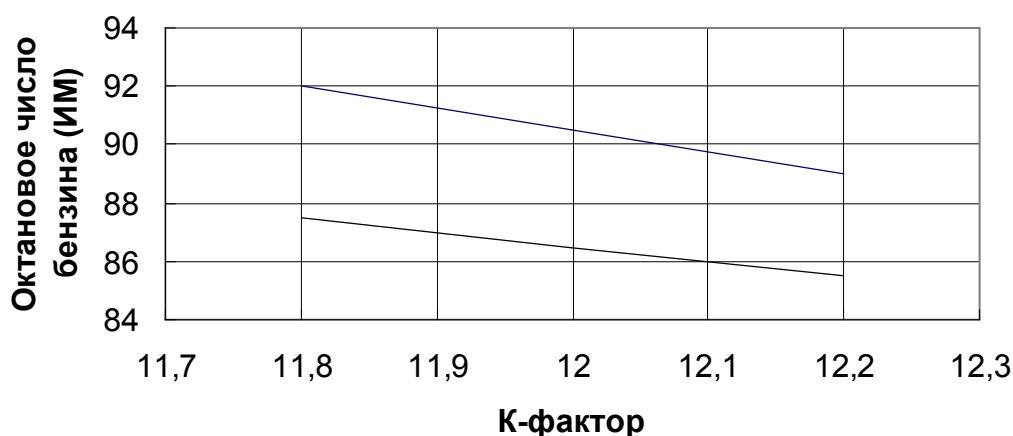


Рисунок 3.2 – Влияние характеризующего фактора на октановое число бензина (ИМ) двух промышленных установок, эксплуатируемых на сырье, полученном из различных нефтей

Сернистые и азотистые соединения в сырье каталитического крекинга оказывают отрицательное влияние как на сам процесс, так и на качество получаемых

продуктов. Поэтому желательна предварительная очистка вакуумного газойля, используемого в качестве сырья, что дает следующие преимущества:

- обеспечивается повышенная степень превращения (более высокий выход пропилена, сжиженного нефтяного газа и бензина; меньший выход легкого рециркулирующего газойля) за счет снижения содержания в сырье азота и ароматики;
- уменьшается содержание серы в продуктах;
- снижается количество выбросов SO_x и NO_x .

Обычно предварительная очистка заключается в гидрооблагораживании сырья. Таблица 3.2 иллюстрирует влияние глубины предварительной гидрообработки сырья на свойства сырья каталитического крекинга, выход и качество продуктов (по данным фирмы SHELL GLOBAL SOLUTIONS).

Таблица 3.2 – Влияние глубины гидрообработки вакуумного газойля на выход продуктов установки каталитического крекинга

Показатели	Ед. измерения	Необработанный вакуумный газойль	Гидрооблагороженный вакуумный газойль		
			гидроочистка	мягкий гидрокрекинг	гидрокрекинг при высоком давлении
Глубина превращения	% мас.	0	5	30	80
Парциальное давление водорода	кПа	-	40	70	120
Фракция 370°C+	% мас.	100	95	70	20
Свойства сырья					
Фракция 370°C+	% мас.	100	100	100	100
Плотность при 15°C	кг/м ³	920	905	880	835
Содержание серы	% мас.	1,6	0,08	0,007	0,004
Выход продуктов					
H ₂ S	% мас.	1	<0,1	<0,1	<0,1
Сухой газ, за исключением H ₂ S	% мас.	3,0	2,7	2,6	2,5
Сжиженный нефтяной газ	% мас.	15,0	16,5	17,5	18,5
Бензин	% мас.	52,0	58,0	61,0	63,0
Легкий газойль	% мас.	16,0	14,0	13,0	11,0
Тяжелый газойль	% мас.	8,0	4,0	2,0	1,0
Кокс	% мас.	5,3	4,7	4,3	4,0
Свойства продуктов					
Содержание серы в бензине	ppm	~800	<50	<10	<5
Содержание серы в легком газойле	% мас.	~1,6	~0,1	<0,05	<0,05

Содержание серы в сырье установки MSCC составляет 0,5% мас. и зависит от ее содержания в мазуте. При работе по второму варианту снижение ко-

личества сернистых соединений не представляется возможным из-за отсутствия на заводе процессе гидроочистки мазута. Установка гидроконверсии обеспечивает получение ГВГО с содержанием серы не более 0,2% мас., что незначительно понижает активность катализатора и в целом удовлетворяет условия процесса. При использовании в качестве сырья только ГВГО, т.е. при уменьшении серы с 0,5% до 0,2% мас. выход бензина увеличивается на ~3% мас., а выход кокса уменьшается на 0,3% мас.

Наличие в сырье сернистых соединений в количестве до 0,5% позволяет получать бензин каталитического крекинга с их содержанием менее 150 ppm и применять его в качестве компонента для производства высококачественных автомобильных бензинов. Кроме того, следует учитывать, что при росте сернистых соединений в сырье происходит увеличение выбросов в атмосферу оксидов серы с газами регенерации.

Важной характеристикой сырья процесса крекинга является показатель, который называется *коксуемостью* или *содержанием углерода по Конрадсону*. Этот показатель косвенно указывает на склонность сырья к коксообразованию. Чем больше коксуемость сырья, тем выше выход кокса при его крекинге. Коксуемость ГВГО составляет 0,2%, а мазута – 5,51%. В среднем сырье установки имеет коксуемость около 3%, которая поддерживается на постоянном уровне за счет изменения соотношения ГВГО/мазут.

Чем ниже коксуемость сырья, тем выше выход и октановое число бензина каталитического крекинга (рис. 3.3) и меньше количество кокса, отложившееся на катализаторе.



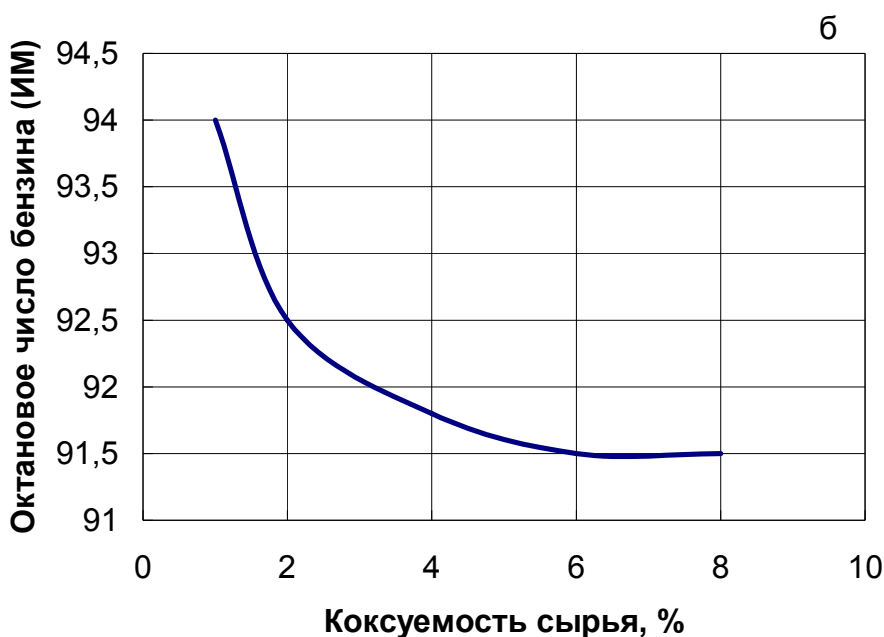


Рисунок 3.3 – Зависимость выхода бензина (а) и его октанового числа по исследовательскому методу (б) от коксуемости сырья в процессе каталитического крекинга

Сырье установки MSCC характеризуется низким содержанием *ванадия* (менее 10 ppm) и *никеля* (менее 5 ppm), что позволяет сохранять достаточно высокую активность катализатора.

Нужно подчеркнуть, что крайне нежелательно допускать попадание *натрия* в мазут, что возможно при неоправданно повышенном расходе кальцинированной соды или едкого натра при защелачивании нефти в процессе ее перегонки. Натрий при крекинге сырья откладывается на катализаторе и при регенерации вызывает спекание его частиц, это приводит к полной и необратимой потере активности и вызывает необходимость замены всей массы циркулирующего катализатора.

Основные показатели качества сырья установки MSCC и его компонентов представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Основные показатели качества сырья и его компонентов

Показатели	Значение показателей		
	мазут	ГВГО	смесевое сырье
Относительная плотность при 20°C, не более	0,930	0,900	0,915
Содержание фракций, выкипающих до 450°C, % об., не менее	40	45	43
Коксуемость, % мас., не более	5,5	0,2	3,0
Содержание:			
серы, % мас., не более	0,9	0,2	0,5
никеля, ppm, не более	11	0,2	1
ванадия, ppm, не более	18	0,3	10
натрия, ppm, не более	2	отс	1

Такие показатели, как плотность сырья и его фракционный состав контролируются лабораторией каждую смену, другие – периодически, по мере необходимости.

Таким образом, состав и свойства сырья оказывают большое влияние на выход и качество получаемых в каталитическом крекинге продуктов. Его утяжеление приводит к некоторому снижению выхода бензина и повышению выхода сухого газа, при этом высококипящее сырье позволяет, в отличие от низкокипящего, получать более высокооктановый бензин. Ароматизированное сырье дает наибольший выход кокса и наименьший – бензина, а нафтенное по сравнению с ароматизированным и парафинистым – наилучший выход бензина и наименьший кокса. Крекинг сырья, имеющего высокую коксуемость по Конрадсону, характеризуется повышенным выходом кокса, низким выходом бензина с относительно невысоким октановым числом.

Подготовка сырья для процесса каталитического крекинга. Целью подготовки сырья для процесса каталитического крекинга является удаление гетероатомных соединений, в первую очередь, сернистых и азотистых, и повышение содержания парафино-нафтенных углеводородов. Облагораживание сырья позволяет увеличить сырьевую базу процесса и обеспечить повышенный выход бензина с низким содержанием серы при минимальном выходе кокса.

Наиболее экономичными являются процессы гидроочистки и гидроконверсии вакуумного газойля. Гидроочистка вакуумного газойля позволяет уменьшить в нем только содержание гетероатомных соединений. Поэтому этот процесс применяют для легких газойлей, выкипающих в пределах 360-500°C и содержащих около 50% парафино-нафтенных углеводородов. При гидроконверсии применяются два вида катализатора, которые, во-первых, позволяют удалять из сырья с концом кипения до 600°C сернистые и азотистые соединения и, во-вторых, проводить гидрирование ароматических углеводородов. В результате получается гидроочищенный вакуумный газойль (ГВГО) с содержанием серы не более 0,2% мас. и повышенным содержанием парафино-нафтенных углеводородов (60-70%), каталитический крекинг которого дает высокий выход бензина и минимальный – кокса.

На крупных НПЗ мощностью по нефти более 12 млн.т/год применяются также для подготовки сырья каталитического крекинга процессы деасфальтизации гудрона пропаном или легким бензином, термоадсорбционная деасфальтизация мазута и гидроконверсия мазута в трехфазной системе (катализатор – мазут – водород). Для НПЗ, производительность которых менее 12 млн.т/год, эти процессы нерентабельны.

Продукты каталитического крекинга. В процессе каталитического крекинга образуются следующие продукты (табл. 3.4): сухой газ, пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции, стабильный бензин, легкий газойль и кубовый продукт (тяжелый газойль).

Таблица 3.4 – Материальный баланс установки MSCC

Наименование	Сырье – ГВГО	Смесевое сырье
	% мас.	% мас.
ВЗЯТО:		
ГВГО	100,0	60,0
Мазут	-	40,0
ИТОГО:	100,0	100,0
ПОЛУЧЕНО:		
Сухой газ	4,2	4,31
Пропан-пропиленовая фракция	6,12	5,14
Бутан-бутиленовая фракция	10,98	9,13
Стабильный бензин	53,04	48,82
Легкий газойль	13,61	16,45
Кубовый продукт	7,63	11,16
Сероводород (в растворе МЭА)	0,1	0,18
Потери	4,32	4,81
ИТОГО:	100,0	100,0

Легкий и тяжелый газойль получают в главной фракционирующей колонне. Остальные продукты выделяют в секции газофракционирования с последующей очисткой от сернистых соединений, например, в секциях "Мерокс". Выходы и качественные показатели получаемых продуктов приведены в таблицах 3.5-3.7.

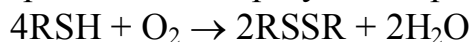
Таблица 3.5 – Выход и качественные показатели газообразных продуктов

Показатели качества	Значение для продуктов		
	сухой газ	пропан-пропиленовая фракция	бутан-бутиленовая фракция
Выход на сырье, % мас.	4,2-4,3	5,00-6,15	9,10-11
Углеводородный состав, % об.:			
водород	12-26	отс	отс
метан	26-28	отс	отс
этан-этилен	24-27	0,01-0,015	отс
пропан-пропилен	3,3-3,5	97,5-98	0,75-0,77
в т.ч. пропилен	—	73-81	—
бутан-бутилены	0,8-1,05	1,9-2,1	98,9-99,1
пентаны	0,14-0,25	отс	0,17-0,22
азот	0,60-0,62	отс	отс
сероводород, ppm, не более	35	10	150

Углеводородные газы каталитического крекинга содержат не менее 75-80 % жирных газов – от пропана и пропилена до пентана и амилена. Кроме того, в них присутствуют 25-40% изомерных (разветвленных) углеводородов. Поэтому они являются ценным сырьем для ряда процессов нефтехимического синтеза.

Сухой газ после выделения и очистки от сероводорода моноэтаноламином (МЭА) на секции газофракционирования направляют в топливную сеть НПЗ.

Удаление меркаптанов из бензина, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций происходит в секциях 4000 и 5000 в присутствии катализатора, щелочи и кислорода при 40-50°C. В результате реакции:



меркаптаны, обладающие довольно сильной коррозионной активностью, превращаются в дисульфиды – практически нейтральные соединения. Как видно из реакции, общее содержание серы в продуктах не изменяется.

Пропан-пропиленовая фракция может использоваться для получения полипропилена и изопропилового спирта, однако для Мозырского НПЗ более привлекательно производство на ее основе диизопропилового эфира (ДИПЭ) – высокооктанового кислородсодержащего компонента для автомобильных бензинов.

Бутан-бутиленовая фракция также будет использована для получения ценного высокооктанового компонента бензина – алкилата. Он является продуктом установки алкилирования изобутана бутиленами. Кроме этого, бутан-бутиленовая фракция может направляться на синтез метилтретбутилового эфира (МТБЭ), полимерных материалов и бутиловых спиртов.

Бензин является целевым продуктом процесса MSCC и применяется в качестве компонента для приготовления всех марок товарных бензинов. Он имеет (таблица 3.6) достаточно высокие плотность – от 742 до 745 кг/м³ и октановое число – от 92 до 94 пунктов (по исследовательскому методу). Последнее обусловлено значительным содержанием алкенов (10-18% мас.) и аренов (20-30 % мас.). Кроме того, входящие в его состав алканы, алкены и арены не менее чем на 65 % состоят из углеводородов изомерного строения, обладающих повышенными значениями октановых чисел. Таким образом, бензин каталитического крекинга существенно отличается по химическому составу от аналогичных продуктов других процессов нефтепереработки. Характеристика стабильного бензина приведена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Выход и показатели качества стабильного бензина

Показатели качества	Значение показателей
Выход на сырье, % мас.	48,8-53,0
Относительная плотность при 20°C	0,743-0,744
Фракционный состав, °C	
нк	46-49
10%	56-58
50%	102-105
90%	108-183
кк, не более	203
Проба на медную пластинку	выдерживает
Содержание серы, ppm	не более 130
Октановое число:	
исследовательский метод	92,5-93,5
моторный метод	80,3-80,8

Легкий газойль и кубовый продукт, выходы и качество которых приведены в таблице 3.7, обычно используются в качестве компонентов котельного топлива. Они на 50-80 % мас. состоят из ароматических углеводородов.

Таблица 3.7 – Выход и качество легкого газойля и кубового продукта

Показатели качества	Значение	
	легкий газойль	кубовый продукт
Выход на сырье, % мас.	13,6-16,5	7,6-11,2
Относительная плотность при 20°C	0,930-0,933	1,016-1,025
Фракционный состав, °C		
нк	203-205	255-265
10%	230-235	335-340
50%	265-270	415-420
90%	308-312	523-526
кк, не более	332	551-551
Содержание серы, % мас.	0,2-0,54	0,65-1,07
Цетановое число	26,2-27	–
Температура вспышки, не менее	85	110
Температура застывания, °C, не более	-19	–
Вязкость, мм ² /с		
при 50°C, не более	2,7	–
при 99°C, не более	–	8,2

Низкое цетановое число легкого газойля, как правило, не позволяет применить его в качестве составляющей дизельного топлива. Однако при необходимости каталитический крекинг можно проводить в мягком режиме (пониженные температуры и кратность циркуляции катализатора в реакторе). В этом случае цетановое число легкого газойля повышается, достигая 30-35 пунктов.

Кубовый продукт (тяжелый газойль, крекинг-остаток) выкипает при температуре выше 350°C. Высокое содержание полициклических ароматических углеводородов в нем и в легком газойле могут сделать их источником получения индивидуальных твердых аренов (нафталина и фенантрена), а также сырья для производства технического углерода (сажи). Для этого фракцию 280-420°C, выделенную из газойлей каталитического крекинга, подвергают селективной очистке с последующим получением деароматизированного рафината и ароматического концентрата. Последний и является сырьем для производства технического углерода.

Получаемый на комплексе MSCC сероводород выводится на установку производства элементарной серы в растворе насыщенного моноэтаноламина (МЭА). Выход сероводорода составляет 40-50% от содержания серы в сырье.

В процессе каталитического крекинга углеводородного сырья образуется побочный продукт – кокс, который сжигается в регенераторе в потоке воздуха, превращаясь в дымовые газы. Выход кокса зависит от параметров технологического режима и качества сырья и составляет 4,1-4,6% мас. на сырье.

Строение и состав катализаторов крекинга

В настоящее время подавляющее большинство установок каталитического крекинга работает с использованием синтетических микросферических цеолитсодержащих катализаторов. Их основными составными частями являются носитель и цеолит.

Важное значение в каталитических системах играет носитель активного вещества или как его еще называют – *матрица*. Матрица должна обеспечивать сохранение каталитических свойств цеолита в условиях высоких температур, предохранять его от воздействия каталитических ядов, создавать определенную форму, гранулометрический состав и необходимую механическую прочность частиц катализатора, обеспечивать доступность цеолитного компонента для молекул сырья.

В катализаторах первого поколения матрицами служили синтетические алюмосиликаты, содержащие небольшое количество кремния, которые получали методом осаждения алюмокремнегеля заданного состава с последующей его термохимической обработкой водными растворами с целью удаления оксида натрия и формирования пористой структуры. В катализаторах второго поколения в качестве матриц чаще всего используют специально синтезированные алюмосиликаты, как правило, многокомпонентные, содержащие 30-45% глинозема, который имеет минимальную активность, но обладает комплексом свойств, необходимых для обеспечения термической стабильности катализатора. Кроме того, при синтезе матрицы используют стабилизаторы, например каолин, и связующее – силикатные и алюмосиликатные золи или высокогидратированные гидрогели.

Вещество матрицы окружает кристаллы цеолита, равномерно распределяя их и способствуя интенсивному протеканию массо- и теплообменных процессов. Оно существенно влияет на тепловую стабильность катализатора. Матрица ответственна за его механическую прочность, пористость и особенно за распределение пор по размерам.

Твердые катализаторы должны обладать большой поверхностью. Чем больше площадь контакта фаз, тем выше вероятность протекания химических реакций. В связи с этим, практически все твердые катализаторы представляют собой высокопористые вещества. Обычно общая (суммарная внутренняя и внешняя) поверхность катализатора относится к единице его массы и называется *удельной поверхностью*. В зависимости от типа пористого вещества и степени развития пористой структуры его удельная поверхность может изменяться от 10 до 1500 м²/г.

В катализаторах должны присутствовать поры различного размера. Самые мелкие – *микропоры* имеют преимущественно диаметр 0,5-1,0 нм (10⁻⁹ м). Наиболее часто они образуются в цеолитах и в их объеме в основном протекают химические превращения. Диаметры более крупных – *мезопор*, много больше размеров адсорбируемых молекул. Они лежат в интервале от 1,5 до 200 нм. Мезопоры являются основными транспортными артериями, по которым осуществляется подвод реагирующих молекул к активным центрам и отвод продук-

тов реакций. Наконец, самые крупные – *макропоры*, имеют эффективные диаметры более 200 нм и выполняют роль крупных транспортных проходов. Реакции в них практически не протекают, так как их удельная поверхность невелика (0,5-2,0 м²/г). Необходимость наличия в катализаторе всех типов пор и их определенного распределения по размерам связано с ускорением протекания диффузионной стадии каталитического процесса.

Матрица может быть неактивной, выполняющей функции подвода к цеолиту молекул сырья и отвода от него продуктов крекинга, или активной, на которой в этом случае осуществляется предварительный крекинг крупных молекул сырья. При вовлечении в сырье каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций предпочтение отдается активным матрицам, к которым относятся алюмосиликаты и активный оксид алюминия. Молекулы оксидов алюминия и кремния, соединяясь между собой, образуют частицы твердой фазы с эффективным диаметром порядка 3-20 нм. Срастаясь, они формируют гидрогель, в котором в промежутках между частицами твердой фазы преимущественно сферической формы находится вода или водные растворы не прореагировавших исходных компонентов. При сушке гидрогеля вода удаляется, а структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется. В результате возникновения прочных связей между ними образуется жесткий кремне- и алюминиевокислородный каркас. Поры этого каркаса рассматриваются как зазоры между частицами. Матрица может быть мелкопористой (рис. 3.4, а), крупнопористой (рис. 3.4, б), а также содержать весь набор пор. Ее пористую структуру можно регулировать условиями осаждения компонентов (температура, скорость ее изменения, pH среды и т.д.). На химические и адсорбционные свойства матрицы в значительной мере оказывает влияние наличие гидроксильных групп ($\equiv\text{Si-OH}$ или $=\text{Al-OH}$). Они занимают в основном вершины тетраэдров, выходящие на ее внутреннюю и внешнюю поверхность. Количество этих групп можно регулировать температурой прокаливания катализатора. Чем выше ее значения, тем больше вероятность протекания реакции дегидроксилирования ($2\text{HO-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$).

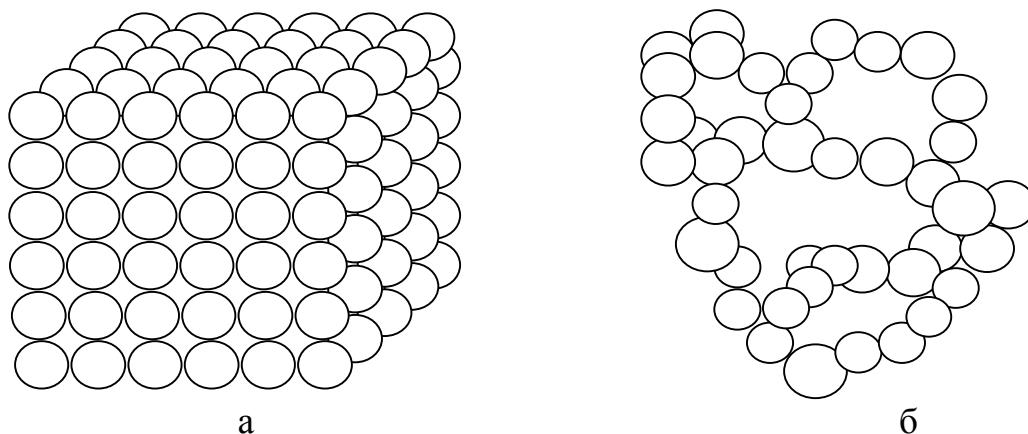
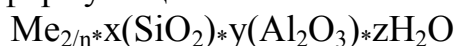


Рисунок 3.4 – Мелкопористая (а) и крупнопористая (б) структура матрицы катализатора крекинга

Путем включения в матрицу цеолитов и различных добавок – *модификаторов*, можно воздействовать на различные процессы, происходящие при каталитическом крекинге.

Цеолиты – алюмосиликаты, содержащие в своем составе катионы щелочных и щелочноземельных металлов (натрий, калий, кальций, магний и т.д.). Они отличаются строго регулярной структурой пор, которые в обычных условиях заполнены молекулами воды. Поэтому в процессе сушки насыщенных водой цеолитов создается видимость их кипения (цеолиты – «кипящие камни», термин введен американским ученым Кронштедом).

Общая химическая формула цеолитов:



где Me – катион, n – его валентность, x, y, z – коэффициенты.

Цеолиты бывают природными и синтетическими. Их структурными элементами являются кремниево- и алюминиевокислородные тетраэдры (рис. 3.5), которые соединены между собой в сплошной кристаллический каркас (рис. 3.6). Учитывая, что алюминий трехвалентный, но имеет в кристаллической решетке четыре связи, такой ее фрагмент приобретает частичный отрицательный заряд, компенсируемый катионом, в качестве которого чаще всего используют натрий, калий, кальций, барий, редкоземельные металлы и протон водорода.

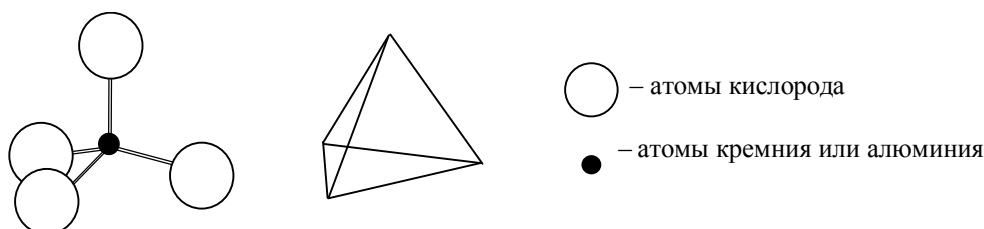


Рисунок 3.5 – Алюминиево- и кремниевокислородные тетраэдры

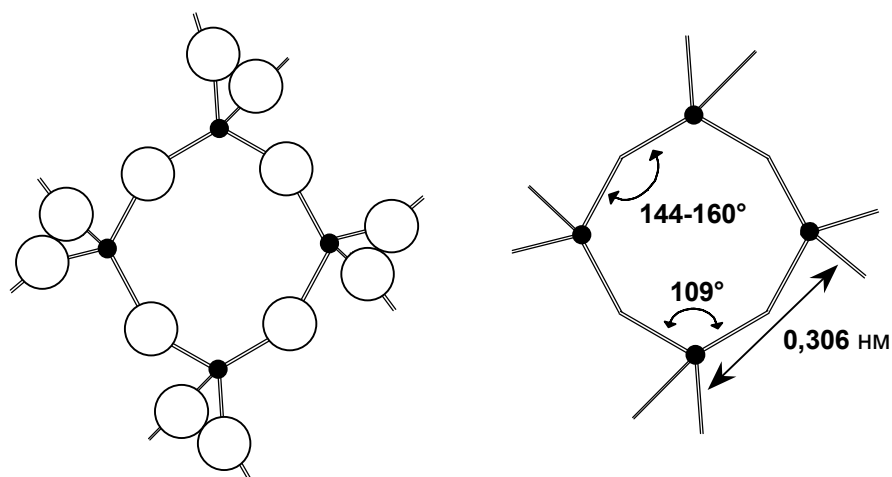


Рисунок 3.6 – Фрагмент кристаллической структуры цеолита

Тетраэдры, соединяясь, образуют кубооктаэдры (так называемые *содалиновые ячейки*), из которых, в свою очередь, строятся элементарные ячейки цеолита, составляющие его кристаллический каркас.

Наиболее широкое применение в настоящее время нашли синтетические цеолиты типа А, X, Y и сверхвысококремнеземные (СВК) цеолиты. Они отличаются друг от друга *модулем* (соотношением Si/Al), типом и количеством катионов, приходящихся на элементарную ячейку, а также ее строением и размером пор. Наибольший интерес для каталитического крекинга имеют цеолиты типа Y и СВК.

Структура элементарной ячейки цеолитов типа Y представлена на рисунке 3.7. Их модуль обычно изменяется от 2,0 до 5,0. Каждая элементарная ячейка имеет четыре входа в адсорбционную полость через двенадцатичленные кислородные кольца диаметром 0,8-0,9 нм. Эти цеолиты отличаются повышенной кислотостойкостью, термостойкостью и каталитической активностью в реакциях крекинга, изомеризации, алкилирования и др. Именно их высокая реакционная способность предопределила большой спрос на них в нефтепереработке и нефтехимии, в том числе в качестве активного компонента в катализаторах крекинга.

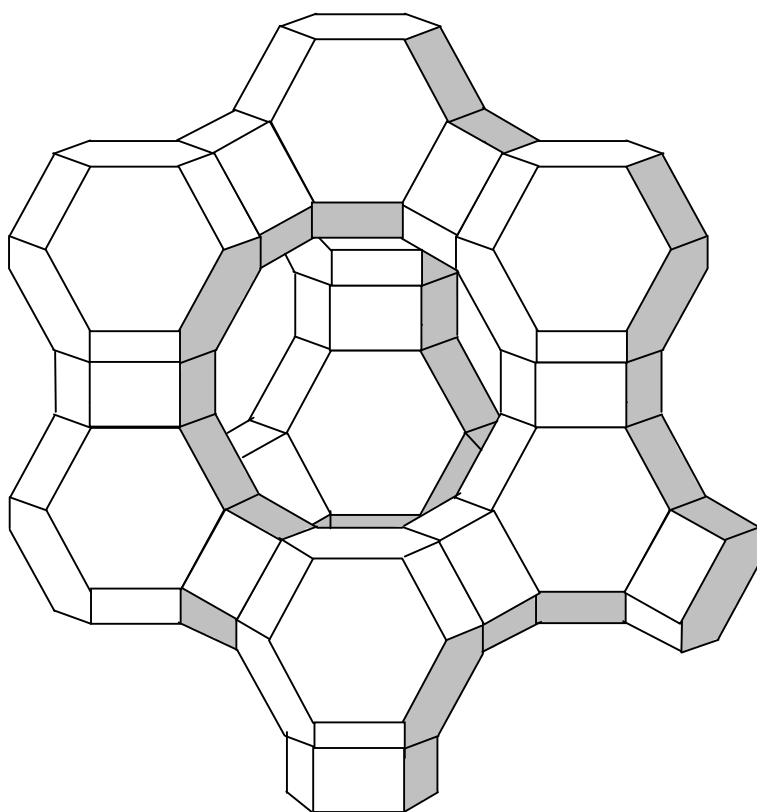


Рисунок 3.7 – Структура элементарной ячейки цеолита типа Y

Цеолиты СВК находят в последнее время самое широкое применение в нефтехимии как высокоэффективные катализаторы процессов гидрокрекинга, изомеризации, алкилирования и каталитической депарафинизации нефтяных фракций. В США они получили фирменное обозначение ZSM.

Модуль СВК цеолитов достигает величины 100-150 и выше. В качестве катионов при их синтезе используют тетраалкилзамещенные амины. Органические радикалы разрушаются при нагреве до 400°C, а вместо них остаются протоны, что и определяет высокую реакционную способность СВК цеолитов. Вследствие низкого содержания алюминия они обладают очень высокой кислотностью, термической и термоларовой стабильностью. Значительная реакционная способность таких цеолитов и соответствующий размер пор позволяют проводить с их использованием селективный крекинг парафиновых углеводородов. Поэтому при включении цеолита ZSM-5 в катализаторы крекинга получают бензины с максимальным октановым числом.

В настоящее время практически повсеместно отказались от использования в качестве катализаторов крекинга природных и синтетических алюмосиликатов, а также обычных цеолитов типа X и Y (с модулем до 4,0-4,5), так как они обладают относительно низкой термоларовой стабильностью и активностью. Для современных катализаторов типичен модуль цеолита типа Y выше 5,0. Такие цеолиты, называемые *ультрастабильными*, получают путем деалюминирования (удаление из кристаллической решетки атомов алюминия) обычных цеолитов типа Y с модулем 4,0-4,5 водяным паром или кислотами. При этом модуль может быть доведен до 6,0 и даже несколько выше.

Некоторые зарубежные фирмы (в частности Katalistiks) освоили новый способ деалюминирования с одновременным обогащением кристаллической решетки цеолита кремнием. Эту операцию осуществляют, используя определенные водные растворы соединений кремния. При этом модуль, например, цеолитов типа Y может быть увеличен до 30 и выше. Такие цеолиты обладают повышенной кислотностью и чрезвычайно термо- и паростойкие. Однако получение этих специфических цеолитов для катализаторов крекинга не всегда оправдывается с точки зрения экономики.

Цеолиты имеют ряд специфических свойств, использование которых дает возможность постоянно совершенствовать их. К ним относятся ионообменные свойства, термическая стабильность, кислотность и регулярный размер пор, обуславливающий молекулярно-ситовое действие цеолитов.

Ионообменные свойства. Вследствие того, что алюмо-, кремнийкислородный каркас цеолитов имеет избыточный отрицательный заряд, его компенсируют катионы. Они слабо локализованы и могут обмениваться на другие катионы разной природы и валентности, что позволяет вводить в цеолиты каталитически активные элементы, а также изменять размеры «входных окон» в адсорбционные полости. Варьируя природой катионов и степенью обмена, можно синтезировать набор катализаторов и адсорбентов с самыми разнообразными свойствами. В реакциях обмена могут участвовать не только простые, но и сложные катионы. Единственное ограничение, относящееся к природе катиона, вводимого ионным обменом, связано с сохранением стабильности цеолита.

Цеолиты обычно синтезируют в натриевой форме. Однако наличие ионов натрия вызывает интенсификацию процесса дегидрирования углеводородов и снижает как выход, так и качество (октановое число) бензина (рис. 3.8). Поэтому в катализаторах крекинга катионы натрия замещают либо ионами редкозе-

мельных элементов (РЗЭ), в качестве которых используются лантан, гольмий, неодим, диспрозий и т.д., либо подвергают декатионированию (вводят протоны). Кроме усиления каталитической активности РЗЭ увеличивают термостойкую стабильность цеолита типа Y. Однако их необходимо вводить в оптимальном количестве (50-60%). Дальнейшее замещение натрия на РЗЭ в цеолите приводит к ухудшению эксплуатационных свойств катализаторов. Поэтому оставшийся натрий выводят из цеолита путем его декатионирования и таким образом получают его содержание в цеолите менее 2,0% (такие цеолиты имеют обозначение РЗЭНУ).

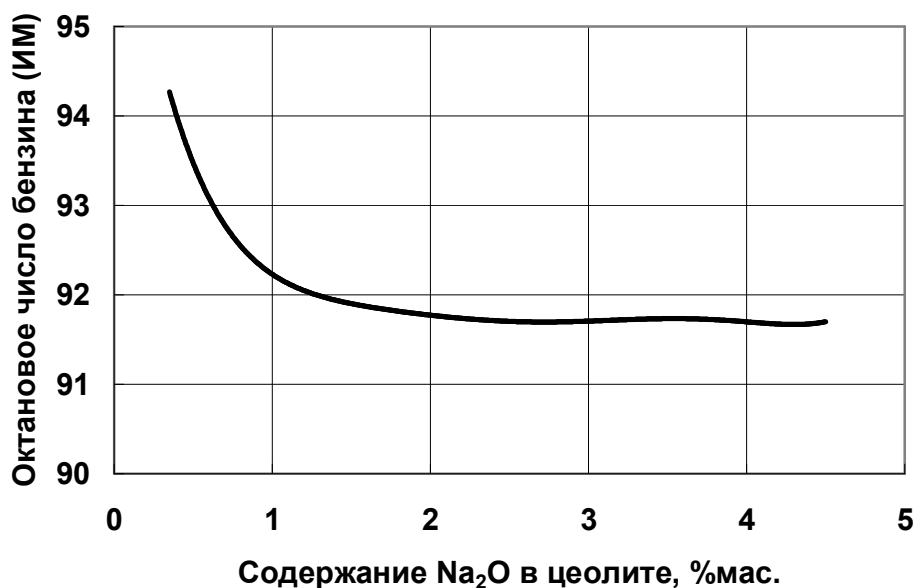


Рисунок 3.8 – Влияние содержания натрия в цеолите типа Y на октановое число бензина крекинга

Термическая стабильность. При медленном нагревании цеолитов в вакууме или токе инертного газа в интервале температур 100-250°C происходит постепенная десорбция молекул воды, приводящая к потере массы цеолита. Дальнейшее повышение температуры приводит к перемещению катионов из адсорбционной полости внутрь малых полостей (внутрь содалитовой ячейки). Нагрев цеолитов до 700-1000°C вызывает разрыв химических связей, уплотнение структуры и разрушение их кристаллической решетки.

Структурная стабильность цеолитов типа Y повышается после обмена ионов натрия на многовалентные ионы (кальций, магний, лантан и т.п.). Термическая стабильность водородных форм цеолитов, полученных при обмене катионов на протон или при разложении катиона аммония, на несколько сотен градусов ниже, чем у исходных цеолитов.

Термическая стабильность цеолитов повышается также при постепенном удалении атомов алюминия из их кристаллической решетки (деалюминирование). Для их удаления из каркаса цеолита чаще всего используют сильноокислые растворы, хелатообразующие агенты и термостойкую обработку. Оптимальная степень удаления алюминия из структуры цеолита составляет 25-50%. Цеолиты

с большей термостабильностью и меньшим содержанием алюминия обладают и более высокой стабильностью к воздействию водяного пара.

Кроме стабильности каркаса цеолита, порог которой значительно выше температуры в генераторе (за исключением некоторых случаев, связанных с разогревом катализатора открытым пламенем при использовании специальных горелок при пуске промышленной установки), на постоянство каталитических свойств цеолита оказывает очень большое влияние присутствие на его поверхности ОН-групп, отвечающих за определенный тип кислотности. Они под действием высоких температур могут отрываться (реакция дегидроксилирования), что приводит к потере активности катализатора. На температуру дегидроксилирования оказывает влияние не только природа используемых в цеолите катионов, но и их содержание в нем.

Кислотные центры. В цеолитах имеются два типа кислотных центров, на которых протекают, в частности, реакции крекинга. К ним относятся бренстедовские (протонные) и льюисовские (апротонные) кислотные центры. Первые представляют собой протоны, связанные с каркасными атомами кислорода. В качестве вторых могут выступать катионы или трехкоординированные атомы алюминия, находящиеся в местах с дефицитом кислорода или в местах расположения катионов.

Высокотемпературная дегидратация (свыше 600°C) цеолитов типа У приводит к удалению гидроксильных групп и появлению льюисовских кислотных центров. Если температура прокаливания не превышает 600°C, то в присутствии молекул воды кислотные центры Льюиса могут превращаться в центры Бренстеда.

Молекулярно-ситовой эффект. Поскольку входные окна пор и полостей цеолитов по размерам соизмеримы с молекулами углеводородного сырья, цеолиты позволяют выделять определенные типы молекул из их смесей различных форм, размеров и состава. С точки зрения катализа цеолитсодержащие катализаторы являются очень селективными, если активные центры расположены внутри их полостей и пор.

Молекулярно-ситовой эффект – способность цеолитов пропускать в свои поры и адсорбировать молекулы только определенных размеров и строения. Он в адсорбции наиболее часто используется в процессах выделения н-алканов (процессы получения жидких парафинов, изомеризации и деапарафинизации бензиновых фракций, выделение пара-ксилола и т.д.). Молекулярно-ситовой эффект в катализе нашел значительное распространение при освоении производства СВК цеолитов (ZSM-5), которые являются составной частью некоторых катализаторов крекинга.

Модифицирование катализатора крекинга – это процесс введения в его состав дополнительных веществ, позволяющих улучшить отдельные свойства. Путем модифицирования катализаторов добиваются снижения содержания оксидов серы в газах регенерации, улучшают условия выжига коксовых отложений, пассивируют тяжелые металлы, откладывающиеся в процессе эксплуатации катализатора, и повышают октановое число бензина.

Модифицирование с целью снижения выбросов оксидов серы. В процессе работы установок каталитического крекинга 70-80% сернистых соединений, разлагаясь, переходят на катализатор, а затем выжигаются с его поверхности в регенераторе и с дымовыми газами в виде оксидов серы выбрасываются в окружающую среду. Выбросы в атмосферу одной установки крекинга мощностью 8 тыс. т/сут. без очистки газов регенерации составляют около 500 т/сут. CO , 8 т/сут. NO_x и NH_3 и 10-12 т/сут. SO_x . По законодательству ряда стран, в том числе и США, выбросы в атмосферу SO_x не должны превышать 715-860 мг/м³, то есть требуется поглощение в среднем около 70% оксидов серы, образующихся при сгорании кокса в регенераторе. Количество выбросов этих вредных веществ снижают или путем предварительной гидроочистки сырья, или очисткой дымовых газов, или введением в катализатор крекинга добавок модификаторов для связывания оксидов серы, которые в регенераторе хемосорбируются этими добавками (с образованием сульфатов), а в реакторе в присутствии водорода превращаются в сероводород (восстановлением и гидролизом). Сероводород выводится из реактора с продуктами крекинга, а затем выделяется и утилизируется в соответствующем оборудовании. Модификаторы, введенные в небольшом количестве (1-4% мас. на катализатор), уменьшают выбросы оксидов серы на 70-80%. Последний способ является более экономичным, так как не требует дополнительных капитальных и энергетических затрат на самой установке каталитического крекинга. В роли добавок могут выступать различные соединения металлов, в частности, оксиды алюминия и магния (российские модификаторы – марки ПС-1 и ПС-6).

Промотирированное (каталитическое) окисление CO в CO_2 . Процесс окисления кокса, отложившегося на поверхности катализатора, представляет собой совокупность последовательных реакций образования и распада углерод-кислородных комплексов с выделением в газовую фазу продуктов окисления. Их количество зависит от многих факторов, из которых определяющими являются состав коксовых отложений, условия и глубина окисления оксида углерода (CO) в диоксид углерода (CO_2). Продуктами полного сгорания кокса в регенераторе являются CO_2 и вода. Однако первичная реакция окисления коксовых отложений (распад поверхностных углерод-кислородных комплексов) дает практически постоянное соотношение CO_2/CO , примерно равное единице. Образующийся CO может реагировать с избытком кислорода, превращаясь в CO_2 с выделением дополнительного количества тепла. Обычно соотношение CO_2/CO в дымовых газах на выходе из регенератора составляет 0,8-1,3. Однако подача избытка воздуха на регенерацию приводит к частичному догоранию CO вне зоны плотного слоя катализатора. В результате этого резко повышается температура (до 730-750°C) в куполе регенератора и в циклонах, что может вызвать прогар оборудования.

В связи с тем что в процессе регенерации катализатора образуется большое количество оксида углерода, возникает ряд проблем экологического и технологического характера. Основными из них являются ограничения экологических служб на выброс газов, содержащих CO , и недостаточная степень выжига кокса. В прежних системах каталитического крекинга регенерированный ката-

лизатор содержал 0,1-0,3% мас. кокса. Это снижало его активность и, как следствие, не позволяло увеличить выход бензина выше 42-44 %. Наиболее предпочтительным в настоящее время считается способ регенерации катализаторов крекинга с использованием каталитического дожига СО в присутствии специальных катализаторов. Промотированное окисление оксида углерода позволяет обеспечить практически полное его сгорание, причем дожиг происходит в зоне плотного слоя катализатора и выделяющееся тепло частично выводится с катализатором. Это позволяет существенно влиять на тепловой баланс основного оборудования процесса каталитического крекинга – реактора и регенератора. В результате промотированного дожига содержание кокса на регенерированном катализаторе снижается до 0,02-0,05% мас. и это приводит к увеличению выхода бензина при использовании одного и того же катализатора на 1,9-3,5% (за счет роста его активности).

В качестве таких специальных катализаторов (промоторов) окисления СО используют различные металлы (предпочтительнее металлы платиновой группы), которые либо вводят в состав катализатора (в количестве, при котором они практически не влияют на его активность и селективность – 1-3 ppm), либо применяют в виде отдельного катализатора дожига, либо в виде жидкой добавки к сырью. Наилучшие показатели достигаются при использовании в качестве промотора дожига СО платины как активного компонента, равномерно распределенного на инертном носителе (оксиды кремния, алюминия, магния, глина, алюмосиликаты и т.д.), однако ряд фирм выпускают катализаторы, уже модифицированные веществами, катализирующими дожиг СО в СО₂. Российскими промоторами дожига являются «Оксипром» (ГрозНИИ), КО-9 (ВНИИНП).

Пассивация тяжелых металлов Большое отрицательное влияние оказывают никель и ванадий, которые, попадая на катализатор крекинга, снижают выход бензина, увеличивают коксообразование и содержание водорода в газах. Они являются каталитическими ядами и находятся обычно в сырье в виде порфириновых соединений. Оксиды ванадия (особенно его пентаоксид) могут взаимодействовать с катионами редкоземельных металлов с образованием эвтектики (расплав, находящийся в равновесии с другими твердыми фазами и плавящийся при относительно невысоких температурах). Кроме того, в присутствии паров воды пентаоксид ванадия превращается в достаточно сильную ванадиевую кислоту [VO(OH)₃]. Это негативно воздействует на катализатор и способствует его разрушению. Дезактивирующее действие ванадия усиливается в присутствии катионов натрия в цеолите. Никель, обладая высокой гидрирующей-дегидрирующей активностью, катализирует реакции, протекающие с образованием кокса и водорода. Одним из способов, ослабляющих вредное воздействие тяжелых металлов, является использование матрицы с более развитой поверхностью, однако в этом случае она становится хорошим носителем для никеля.

В настоящее время наибольшее распространение находит пассивация тяжелых металлов соединениями сурьмы, таллия, олова, висмута, марганца. По-видимому, в результате взаимодействия вышеназванных соединений с тяжелыми металлами образуются твердые расплавы, которые захватывают никель и

ванадий как бы в ловушку. Пассиватор вводят в катализатор при его модификации обычно в небольших количествах (до 2% на катализатор). Кроме того, он может добавляться в циркулирующий катализатор в виде отдельной твердой добавки. Использование пассиваторов тяжелых металлов в совокупности с переходом на двухступенчатую регенерацию катализатора позволило некоторым зарубежным фирмам использовать в качестве сырья установок каталитического крекинга мазут.

Тем не менее, переработка утяжеленного и остаточного сырья приводит к накоплению на катализаторе тяжелых металлов и, как следствие, к потере его активности и селективности. Поэтому для поддержания этих свойств циркулирующего в процессе катализатора часть его периодически выводится из системы, а вместе него вводится порция свежего катализатора. При этом при использовании остаточного сырья количество заменяемого катализатора значительно увеличивается.

Октаноповышающие добавки к катализатору. В легких продуктах каталитического крекинга (углеводородные газы, бензиновые фракции) помимо ароматических, непредельных и изопарафиновых углеводородов содержится некоторое количество н-алканов. Последние, ввиду их специфических свойств, обладают низкими антидетонационными характеристиками. Поэтому удаление н-алканов из бензиновых фракций, получаемых в процессе каталитического крекинга, приводит к существенному росту их октанового числа. Существует ряд способов депарафинизации углеводородных смесей: адсорбционное и абсорбционное извлечение, микробиологическое удаление, селективный крекинг и преимущественная изомеризация н-алканов на цеолитах СВК (ZSM-5). Первые три из перечисленных методов требуют больших капитальных вложений. Применение в процессе каталитического крекинга специальных катализаторов, содержащих цеолиты ZSM-5 и повышающих октановое число бензинов, обходится во много раз дешевле. Они позволяют повышать октановое число получаемых бензиновых фракций по моторному методу на 1,5-2, а по исследовательскому – на 3-4 пункта.

К селективному крекингу н-алканов склонны катализаторы, содержащие, так называемый, ультрастабильный цеолит типа Y. При этом углеводороды данной и вместе с ними частично углеводороды других групп подвергаются крекингу с образованием повышенного количества углеводородных газов. В то же время известны цеолиты, которые позволяют осуществлять селективное извлечение с последующей изомеризацией н-алканов. Ими являются СВК цеолиты типа ZSM-5. Их вводят в матрицу катализатора для селективного крекинга и изомеризации парафиновых углеводородов нормального строения. Введение цеолитов ZSM-5 в катализатор крекинга в количестве 1-2,5% позволяет повысить на 1-4 пункта (по исследовательскому методу) октановое число бензина каталитического крекинга. В связи с тем, что в каталитической системе присутствует ультрастабильный цеолит типа Y и, кроме того, велика возможность протекания побочных реакций, при введении в катализатор крекинга цеолита ZSM-5 наблюдается некоторое снижение выхода бензиновых фракций с увеличением количества газообразных продуктов, в основном олефинов и парафинов

изо-строения. Последнее не является отрицательной особенностью катализатора, так как производство этих углеводородов расширяет сырьевую базу для установок алкилирования изобутана олефинами и, в конечном счете, способствует росту производства высокооктановых компонентов бензинов.

Промышленные катализаторы крекинга

В настоящее время в мире существует большое число промышленных катализаторов крекинга, одни из них позволяют проводить процесс с максимальным выходом бензина, другие – обеспечивают получение бензина с повышенным октановым числом, третьи – рассчитаны на переработку тяжелого нефтяного сырья, в том числе нефтяных остатков, и имеют высокую устойчивость к отравлению тяжелыми металлами. Промышленные катализаторы крекинга должны удовлетворять следующим требованиям:

- обладать высокой активностью и стабильностью при переработке нефтяного сырья;
- иметь высокую устойчивость к отравлению тяжелыми металлами;
- обладать высокой механической прочностью и насыпной плотностью (для снижения количества катализатора, теряемого через циклоны).

В странах СНГ и за рубежом в подавляющем большинстве производят микросферические цеолитсодержащие катализаторы крекинга. Шариковые катализаторы (для установок каталитического крекинга типа 43-102) производят в России в ограниченном количестве и только для обеспечения работы еще существующих установок старого типа.

Катализаторы крекинга должны обладать определенными физико-химическими свойствами. К ним относятся: активность, насыпная плотность, удельная поверхность и удельный объем пор, распределение объема пор по радиусам, физико-химические показатели прочности катализатора.

Основными фирмами – производителями катализаторов крекинга в настоящее время являются Grace, Akzo-Nobel, Engelhard, Exxon, Mobil Oil, Union Carbide, Akzo Chemie и др. Они выпускают широкий набор катализаторов для переработки разных типов сырья и получения продуктов различного качества. Основными фирмами – поставщиками катализаторов на мировом рынке являются первые три из перечисленных выше. Свойства катализаторов, наиболее часто используемых на промышленных установках каталитического крекинга, приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Свойства цеолитсодержащих катализаторов крекинга

Катализатор	Химический состав, % мас. *)			Физические свойства			Индекс истирания по Дэвисону	Активность, % об.	Равновесный размер элементарной ячейки, нм
	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	оксиды РЗЭ	площадь поверхности, м ² /г	объем пор, см ³ /г	насыпная плотность, г/см ³			
Фирма Grace									
Astra-378	31,0	0,30	2,2	200	0,35	0,77	5	78	-
XP-75 Extra	43,0	0,20	1,9	285	0,40	0,75	4	80	2,432
Super-D	31,2	0,65	2,9	155	0,2	0,79	8	75	-
DA-250	45,2	0,23	2,9	125	0,26	0,75	6	74	-
NOVA-D	43	0,3	1,6	205	0,37	0,73	5	76	2,427
Super NOVA-D	43,5	0,3	1,7	175	0,35	0,70	5	79	2,429
Resoc-1	43,2	0,32	0,65	282	0,32	0,68	5	77	2,425
Super Resoc	42,5	0,3	0,65	282	0,30	0,69	7	79	2,426
Фирма Engelhard									
Ultrasiv-280	53,0	0,5	-	260	0,3	1,0	3	-	-
HEZ-52	53,3	0,45	-	187	0,38	1,04	11	-	-
Magnasiv-360	51,0	0,33	4,0	291	0,36	0,81	6,6	81	-
Ultrasox-1250	81,7	0,2	-	216	0,38	0,91	4	-	-
Dynasiv-860	48,2	0,38	1,55	310	0,42	0,79	8,1	78	-
Фирма Catalistics									
EKZ-4	34	0,90	-	170	0,33	0,76	-	79	-
Alpha-650	31,3	0,50	1,66	300	0,43	0,71	7	78	-
Omega-164	28,8	0,32	1,0	276	0,42	0,73	6	75	-
Фирма Crosfield									
XLS-3	35,0	0,20	-	120	0,18	0,87	-	68	-
SLS-100	33,5	0,41	-	240	0,25	0,72	-	76	-
Quantum-60	36,0	0,32	-	185	0,23	0,74	-	61	-
Россия									
КМЦР	23,1	0,7	1,7	409	-	0,75	6,0	66,6	-

*) остальное SiO₂

Катализаторы фирмы Grace. Около 50% производства катализаторов на мировом рынке приходится на катализаторы этой фирмы. Она первой начала выпуск промышленных образцов, содержащих ультрастабильный цеолит типа Y. Катализаторы серии Octacat с высоким содержанием цеолита Y, имеющие в своем составе цеолиты PЗЭУ, доминировали на мировом рынке с 1975 по 1982 г. Катализаторы серии DA с 1986 г. до настоящего времени остаются лучшими по стойкости к истиранию в жестких условиях эксплуатации.

Основным направлением совершенствования катализаторов крекинга фирмы Grace является улучшение селективности по коксу, так как в сырье крекинга все чаще вовлекаются тяжелые нефтяные остатки. Наиболее эффективный путь ее улучшения – оптимизация соотношения активностей цеолита и матрицы, которое в значительной степени зависит от качества перерабатываемого сырья. Сырье с температурой конца кипения до 500°C более эффективно и селективно крекируется на чисто цеолитном катализаторе (без активной матрицы). Однако при содержании в сырье фракций, выкипающих выше 500°C, крупные, высококипящие молекулы крекируются на поверхности мезо- и макропор матрицы с образованием более легких углеводородов, которые могут подвергаться дальнейшему расщеплению на цеолитах. Оптимизация соотношения цеолита и матрицы становится особенно важной при накоплении на катализаторе значительного количества отравляющих металлов. Фирма Grace добивается определенного постоянного соотношения цеолита и матрицы, которое варьируется для разных катализаторов в широком диапазоне от 0,8 до 30%.

Катализаторы фирмы Engelhard. Технология производства катализаторов данной фирмы имеет также ряд особенностей. В качестве матрицы катализатора используется каолиновая глина. Поверхность такой матрицы каталитически активна за счет того, что на ней кристаллизуется цеолит и благодаря развитой системе макропор хорошо крекирует остаточное сырье. Однако вследствие специфического синтеза катализатора структура его крупных пор такова, что активность матрицы неселективна и способствует чрезмерному коксо- и газообразованию.

Кроме того, в природной каолиновой глине содержится значительное количество металлов, которые практически не поддаются извлечению и переходят в матрицу, усиливая газообразование. Поэтому проводится дополнительное десиликонирование (снижение содержания кремния) матрицы, вследствие чего уменьшается площадь поверхности и объем пор матрицы. Такие матрицы используются в катализаторах крекинга типа Ultradyne, Octidyne и Magnasiv.

Наиболее существенная (отличительная) особенность технологии производства катализаторов крекинга фирмы Engelhard – метод имплантации цеолита в частички катализатора. Большинство фирм сначала смешивают цеолит и матрицу, а затем подвергают распылительной сушке образовавшийся золь с получением микросферических частичек. По технологии фирмы Engelhard вначале вырабатывают микросферы матрицы, а затем выкристаллизовывают цеолит внутри этих микросфер.

В связи с переводом современных установок каталитического крекинга на режим работы с коротким временем контакта сырья с катализаторами все ведущие фирмы, занимающиеся их синтезом, стали выпускать промышленные образцы, содержащие в своей структуре значительное количество крупных пор, что положительно сказывается на скорости диффузии больших молекул углеводородов к активным центрам. На рисунках 3.9 и 3.10 приведены фотографии обычного (рис. 3.9) и широкопористого (рис. 3.10) катализатора крекинга фирмы Engelhard, полученные с помощью сканирующей микроскопии, на которых видны существенные отличия в их строении.

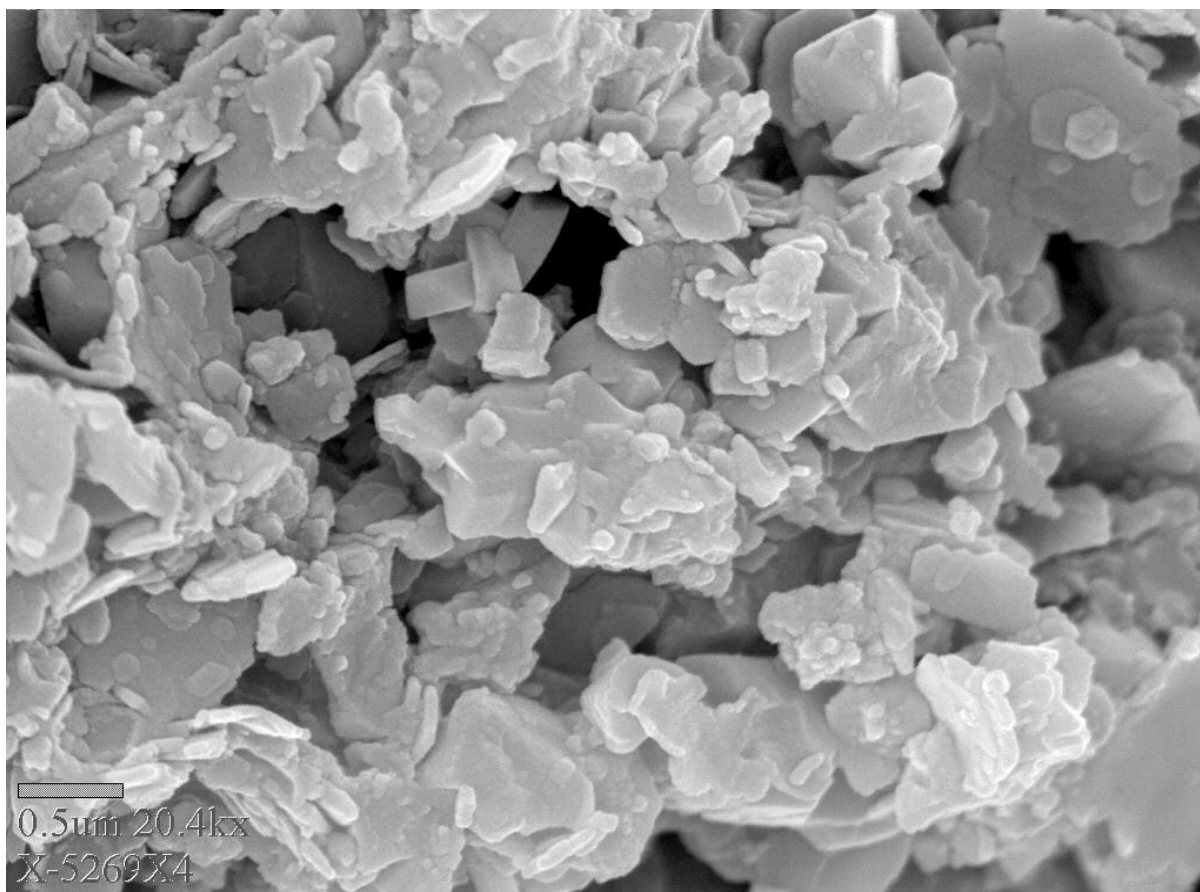


Рисунок 3.9 – Обычный катализатор фирмы Engelhard

Использование широкопористых катализаторов приобретает особое значение для процесса MSCC, так как в реакторе этого типа установок время контакта катализатора с сырьем исчисляется долями секунды.

В последние годы фирма Grace Davison помимо оптимизации вида, количества цеолита, типа и содержания присутствующих в нем катионов, в частности РЗЭ, разработала высокоэффективные матрицы, имеющие фирменные названия SAM и TMA. Их особенностью является то, что в они приготавливаются по специальной технологии на основе активного оксида алюминия. Это позволило разработать катализаторы крекинга нового поколения серий Kristal, Futura, Brilliant, отличающихся повышенной активностью, высокой селективностью по коксу и газу.

По данным фирмы Grace Davison (США) на январь 2001 года она являлась наиболее крупным поставщиком катализаторов крекинга на мировом рынке (до

72%), 18% приходилось на долю Akzo-Nobel (Голландия) и 10% производила фирма Enhelhard (США). Характеристики некоторых катализаторов из последних разработок приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Характеристика некоторых катализаторов крекинга, выпускаемых в 2001-2002 годах ведущими мировыми фирмами

Наименование показателей	Фирма – производитель и марка катализатора					
	Grace			Akzo-Nobel		Enhelhard
	Kristal -242	Futura -140	Brilliant -242	Advans- 937	Kobra	NaphthaMax
Содержание, % мас.:						
Al ₂ O ₃	49	42	49	43,5	44,4	44
Na ₂ O	0,25	0,25	0,25	-	-	-
PЗЭ ₂ O ₃	2,8	2,7	2,8	2,32	1,97	2,4
Удельная поверхность, м ² /г	280	290	300	99	134	162
Насыпная плотность, кг/м ³	700	700	710	870	940	860
Микроактивность	79	79	79	69	72	72

Достаточно значительными производителями катализаторов являются в настоящее время Китай, Япония и Россия. Среди российских катализаторов крекинга получили распространение каталитические системы КМЦР, Микроцеокар-8, КМЦ-96 и КМЦ-99. Характеристика последних двух катализаторов, производимых ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ», приведена в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Характеристика российских катализаторов крекинга марки КМЦ

Наименование показателей	Свежий катализатор КМЦ-96	Равновесный катализатор КМЦ-99
Гранулометрический состав, % мас.:		
более 100 мкм	3,0	3,2
менее 100 мкм	80,0	85,9
менее 40 мкм	14,4	6,9
менее 20 мкм	1,3	0,2
Насыпная плотность, кг/м ³	680	840
Микроактивность	55	53,8
Химический состав, % мас.:		
Al ₂ O ₃	29,4	34,2
Na ₂ O	0,52	0,43
PЗЭ	2,18	1,88

Технология синтеза катализаторов крекинга постоянно развивается. Их свойства все более и более оптимизируются. Каждый год производящие их фирмы заявляют об освоении выпуска улучшенных промышленных образцов. Это неудивительно, так как катализатор является одной из наиболее важных составляющих процесса каталитического крекинга.

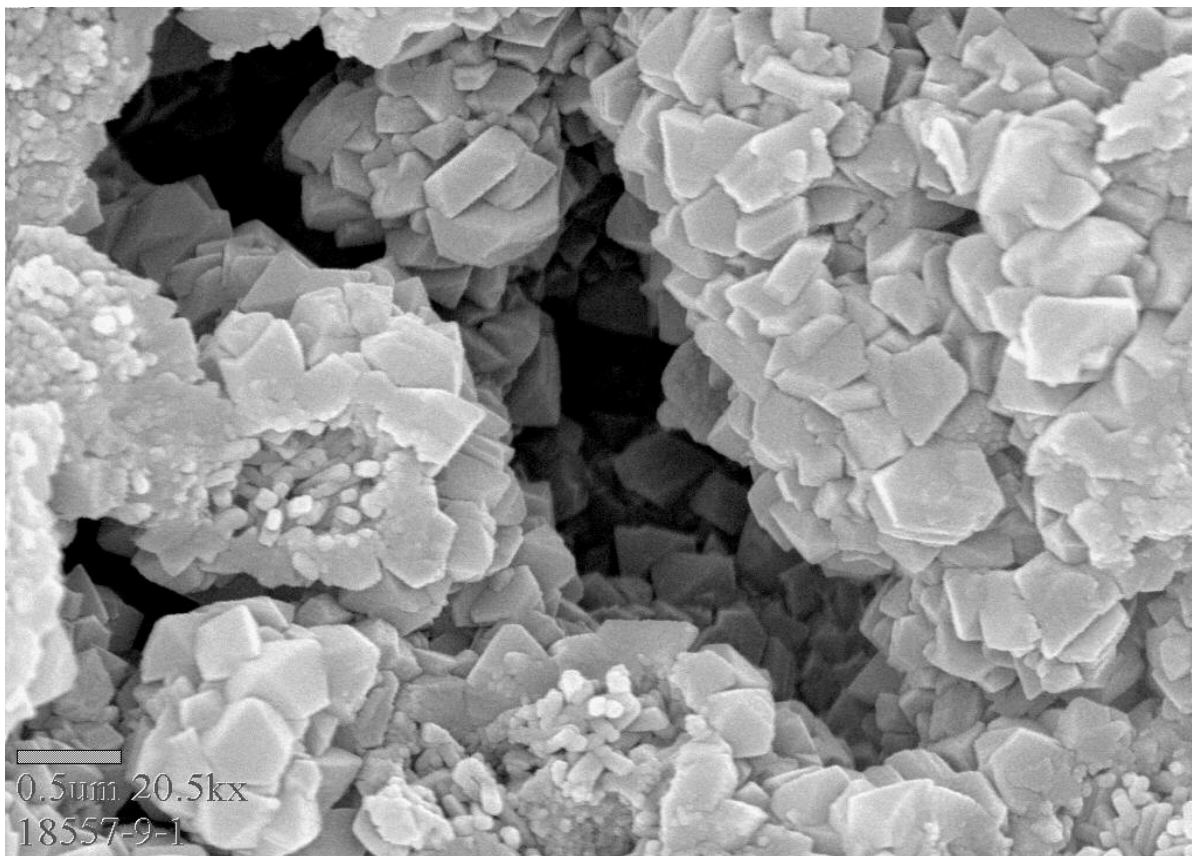


Рисунок 3.10 – Широкопористая матрица DMS фирмы Engelhard благоприятная для диффузии тяжелых молекул

Решение о выборе из целой гаммы предложений различных фирм наиболее целесообразной марки катализатора для конкретной установки каталитического крекинга и нефтеперерабатывающего завода в целом является ответственным мероприятием, требующим высокой квалификации и глубоких знаний по данному процессу от специалистов предприятия.

Основные факторы процесса каталитического крекинга

Факторами процесса каталитического крекинга называются *параметры технологического режима*, которые определяют выход и качество получаемых продуктов, экономические показатели производства и его экологическую характеристику. Пределы их значений зафиксированы в технологическом регламенте установки. В процессе ее эксплуатации эти параметры поддерживаются на постоянном уровне при условии неизменного состава сырья и катализатора.

Основными факторами процесса являются: *физико-химические свойства сырья, температура в реакторе, кратность циркуляции катализатора, давление в рабочей зоне реактора, время контакта сырья с катализатором, расход водяного пара в реактор, рециркуляция газойля.*

При соответствующих значениях факторов процесса каталитического крекинга достигается определенная глубина превращения сырья. В технической литературе понятие *глубина превращения* или *глубина крекинга* часто заменяется термином *конверсия*. Под глубиной превращения или конверсией обычно

понимают суммарный выход газа, бензина и кокса, выраженный в процентах. Следует сказать, что эта величина является, в известной мере, условной, т.к. не учитывает химические реакции, ведущие к образованию легкого каталитического газойля. Кроме того, тяжелый каталитический газойль, пределы выкипания которого совпадают с таковыми для сырья, считается "*условно непревращенной*" его частью. В действительности, пройдя через реакционную зону, тяжелый газойль становится качественно иным, однако количественно определить эти изменения невозможно. Поэтому глубиной превращения или конверсией можно пользоваться как сравнительным показателем, характеризующим протекание процесса при различных условиях.

Конверсия выше 80% мас. считается высокой, в пределах 67-77 – средней и менее 67 – низкой. Максимальный выход бензина обычно достигается при конверсии 75-79% мас.

С конверсией связано такое понятие, как *жесткость* технологического режима процесса. Жесткий режим – это повышенные температура в реакторе, кратность циркуляции катализатора, обеспечивающие высокое значение конверсии и, как следствие, увеличение выхода кокса и максимальное октановое число бензина.

Показатели качества сырья и их влияние на результаты каталитического крекинга были рассмотрены в предыдущей главе. Здесь мы остановимся на других факторах процесса, в основном, с точки зрения получения главного продукта – бензина.

Температура в реакторе. В процессе каталитического крекинга основные химические реакции протекают с поглощением теплоты и по этой причине температура продуктов крекинга снижается по мере их продвижения от зоны контакта сырья с катализатором до выхода из реактора. Перепад температуры по высоте реактора может достигать 30-40°C. Ее значения контролируются в нескольких точках, расположенных по высоте и сечению реактора. В рабочем режиме установки она изменяется в пределах 490-530°C. За температуру в реакторе обычно принимают температуру продуктов реакции на выходе из него при входе в циклоны. Она зависит от расходов вводимых в реактор сырья и катализатора, их температуры, активности катализатора, глубины превращения, количества подаваемого водяного пара, степени распыления сырья и его физико-химических свойств. Температура в реакторе, наряду с кратностью циркуляции и температурой регенерированного катализатора, относится к основным параметрам, которые можно изменять в процессе работы установки. При эксплуатации установки активность и селективность катализатора снижаются. Поэтому, а также из-за его потерь через циклоны реактора и регенератора, в систему циркуляции вводят свежий или равновесный катализатор. Для сохранения выхода бензина и его октанового числа требуется постоянная, желательно равномерная, подпитка катализатора и повышение температуры в реакторе. Эти операции приводят к возрастанию скорости первичных (расщепление тяжелых углеводородов сырья при их контакте с катализатором) и вторичных (превращение углеводородов, образовавшихся в результате первичных реакций) химических реакций, что способствует росту конверсии сырья, изменению выхода и

состава получаемых продуктов. В среднем, повышение температуры в реакторе на 10°C приводит к увеличению конверсии на 12-13%. С ее ростом до 530°C (рис.3.11) увеличивается выход бензина (н.к.- 195°C) и его октановое число по исследовательскому методу.

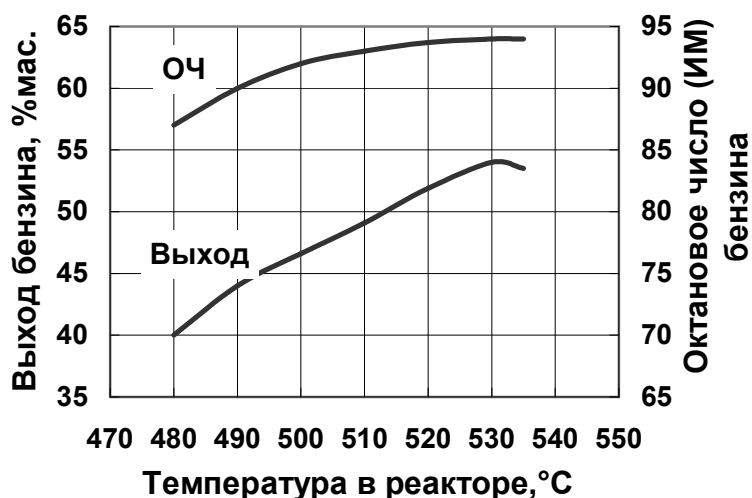


Рисунок 3.11 – Зависимость выхода бензина и его октанового числа (ИМ) от температуры в реакторе

При температуре выше 530°C количество образующегося бензина уменьшается, так как начинают разлагаться углеводороды, входящие в его состав. Это явление называют *перекрекингом*. Он приводит к образованию избыточных количеств газа и кокса. Необходимо подчеркнуть, что на рис.2.4 дан пример изменения выхода бензина в зависимости от температуры для определенного сырья и катализатора. При других составе сырья и катализаторе численные значения выхода и октанового числа бензина будут другими, но влияние температуры (ход кривых) останется аналогичным.

Максимальный выход бензина достигается при температурах $520-530^{\circ}\text{C}$ и, при прочих равных условиях, определяется физико-химическими свойствами сырья и активностью катализатора. С увеличением температуры в реакторе октановое число бензина возрастает за счет повышения в нем содержания олефиновых и ароматических углеводородов. Однако при значениях выше 530°C рост октанового числа бензина прекращается, по-видимому, вследствие устанавливающегося равновесия между изомерами углеводородов, входящих в его состав.

Кроме того, с повышением температуры в реакторе растет выход сухого газа, пропан-пропиленовой, бутан-бутиленовой фракций и кокса. При этом содержание пропилена и бутилена в соответствующих фракциях также увеличивается. Рост выхода газообразных продуктов и повышение в них содержания непредельных углеводородов является результатом протекания вторичных реакций, т.к. первичные реакции крекинга приводят к образованию нафтеновых и парафиновых углеводородов изостроения, имеющих третичный атом углерода.

Повышенный выход газообразных углеводородов (C_1-C_4) вызывает рост давления в реакторе, ухудшает условия работы холодильников-конденсаторов

главной фракционирующей колонны, компрессора и абсорберов очистки сухого газа.

С увеличением температуры в реакторе ускоряется отщепление боковых цепей у би- и полициклических ароматических углеводородов (реакции деалкилирования). Это способствует образованию ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, обладающими по сравнению с алканами, более высокой плотностью и пониженным цетановым числом. Они концентрируются в легком и тяжелом газойле (кубовом продукте ректификационной колонны). При работе установки температура в реакторе задается такой, при которой обеспечивается заданный выход бензина и его октановое число, а ее постоянство регулируется автоматически расходом регенерированного катализатора, поступающего в реактор с температурой 650-750°C.

Таким образом, температура в реакторе является главнейшим параметром процесса, который, при данном сырье, катализаторе и производительности определяет оптимальный выход бензина с заданным октановым числом. Остальные параметры процесса такие, как кратность катализатор/сырье, температура катализатора и сырья (200-250°C), расход водяного пара и т.п., должны иметь значения, при которых возможно установить требуемую температуру в реакторе.

Кратность циркуляции катализатора. Процесс каталитического крекинга проходит в присутствии катализатора, который непрерывно циркулирует по контуру: реактор → регенератор → реактор и т.д. Массовая скорость циркуляции (т/час) должна быть такой, чтобы катализатор мог выполнять следующие функции:

- подвод теплоты в реактор для нагрева и испарения сырья и перегрева его паров до температуры реакции;
- подвод теплоты в реактор для возмещения его затрат на проведение эндотермических реакций крекинга;
- обеспечение высоких скоростей химических реакций процесса;
- вынос кокса из реактора на поверхности своих частиц.

Циркуляция катализатора характеризуется *кратностью*, которая представляет собой отношение массовых расходов катализатора и сырья, подаваемых в реактор. В промышленных условиях массовая кратность циркуляции катализатора обычно составляет 4-7 и регулируется, как и его расход, специальной задвижкой в зависимости от требуемой температуры в реакторе. При повышении температуры регенерированного катализатора, поступающего в реактор, его расход уменьшается (при стабильной температуре в реакторе). Это приводит к увеличению содержания кокса в отработанном катализаторе, которое не должно превышать 1% мас. При большем количестве кокса происходит его осаждение в пористой структуре катализатора, что затрудняет выжиг углерода и, вследствие этого, снижается эффективность регенерации, т.е. содержание остаточного кокса в регенерированном катализаторе увеличивается. Для снижения содержания кокса в отработанном катализаторе уменьшают температуру в регенераторе и увеличивают подачу кислой воды в стояк регенерированного катализатора, поступающего в реактор. Для предотвращения падения активности количество

остаточного кокса на регенерированном катализаторе не должно превышать 0,02-0,03% мас. Вместо термина "содержание кокса на отработанном (законсерванном) катализаторе" специалисты часто используют понятие "дельта кокс", величину которого рассчитывают по уравнению:

$$\Delta K_{\text{Кокс}} = \frac{K_0}{N},$$

где $\Delta K_{\text{Кокс}}$ – содержание кокса на отработанном катализаторе, % мас.;

K_0 – выход кокса на сырье, % мас.;

N – кратность циркуляции катализатора.

Параметр «дельта-кокс» является очень важным для установки каталитического крекинга. Он прямо или косвенно влияет практически на все факторы процесса. Так, снижение его значения приводит к падению количества теплоты, выделяющейся в регенераторе при выжиге кокса. В результате нарушается тепловой баланс реакторно-регенераторного блока, вследствие чего снижаются температура в реакторе, конверсия сырья, выход бензина и кокса. При этом для поддержания температуры в реакторе автоматически увеличивается кратность циркуляции катализатора. Общее количество кокса на катализаторе несколько увеличивается, но «дельта-кокс» еще больше падает.

Уменьшение величины «дельта-кокс» происходит при резком увеличении количества водяного пара, подаваемого на распыление сырья, облегчении фракционного состава сырья и его коксуемости, а также в период пуска установки при относительно низких температурах в реакторе и загрузках по сырью.

Рост показателя «дельта-кокс» ведет к увеличению температуры в регенераторе и реакторе. Автоматически снижается кратность циркуляции катализатора, при этом активность катализатора падает, уменьшается выход бензина, а количество кокса на отработанном катализаторе возрастает. В результате этого «дельта кокс» продолжает расти.

Причиной увеличения показателя «дельта-кокс» могут быть: резкое утяжеление и рост коксуемости сырья, повышение температуры предварительного нагрева сырья, уменьшение количества кислой воды (или водяного пара), подаваемой в линию регенерированного катализатора перед вводом его в реактор, и т.д.

Параметр «дельта-кокс» может быть очень полезен при выборе одного из ряда предлагаемых фирмами-производителями конкурентных катализаторов. По результатам лабораторных испытаний на реальном сырье образцов катализаторов можно оценить выход кокса на них и сделать качественные выводы о целесообразности кратности циркуляции катализатора и уровне его активности.

С повышением кратности циркуляции катализатора растет его концентрация в реакционной зоне, что увеличивает площадь поверхности контакта сырья с катализатором и замедляет падение его активности. В итоге повышается конверсия сырья и, следовательно, выход газа, бензина и кокса (рис. 3.12), при этом образуется меньше легкого газойля и кубового продукта.

Следует отметить, что с ростом кратности циркуляции катализатора до 6,5-7 выход бензина стабилизируется, а выше 7 несколько падает вследствие перекрекинга входящих в него углеводородов с образованием газа и кокса (рис.2.5). Кроме того, высокое значение кратности приводит к сокращению времени его пребывания в отпарной зоне реактора и ухудшению отпарки углеводородов из отработанного катализатора. Это, в свою очередь, вызывает повышение температуры в регенераторе.

Можно сказать, что кратность циркуляции катализатора – это комплексный фактор процесса, т.к. от него зависит не только выход продуктов и их качество, но и условия работы реактора, его отпарной зоны и регенератора.

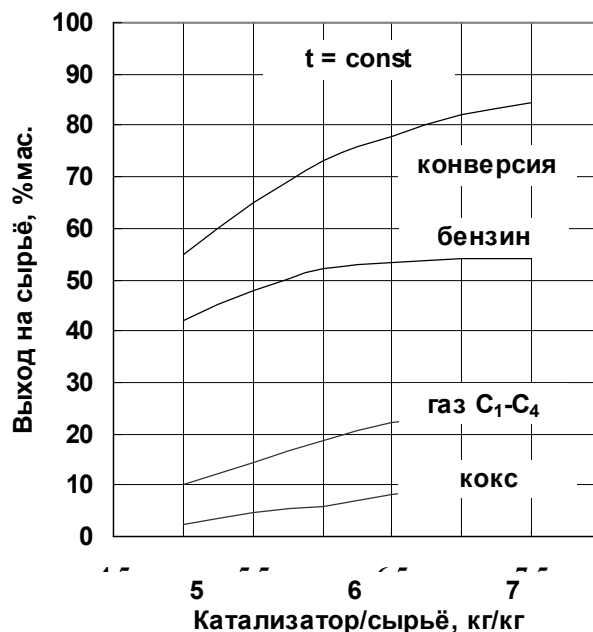


Рисунок 3.12 – Зависимость конверсии и выхода целевых продуктов от кратности циркуляции катализатора при постоянной температуре процесса

Давление в рабочей зоне реактора. Реакции крекинга углеводородов сырья протекают с увеличением объема реакционной смеси. В связи с этим, нецелесообразно повышать давление в реакционной зоне, т.к. это будет смещать равновесие реакций в сторону исходных веществ. В реакторе следует поддерживать минимально необходимое давление, при котором продукты реакции смогут преодолеть гидравлические сопротивления циклонов, трансферной линии, тарелок ректификационной колонны, конденсаторов-холодильников. Кроме того, полученные газообразные углеводороды должны с небольшим избыточным давлением поступать на прием компрессора. Поэтому давление (избыточное) в рабочей зоне реактора составляет 220-260 кПа (1,2-1,6 ати) и поддерживается автоматически на заданном значении клапаном-регулятором на выходе газов из емкости орошения ректификационной колонны.

При увеличении давления в рабочей зоне реактора происходит неполное испарение сырья, особенно содержащего мазут, что приводит к появлению жидкой фазы, обогащенной асфальто-смолистыми веществами. Эта фаза доста-

точно легко проникает в поры катализатора, где превращается в кокс. В итоге растёт коксообразование, снижаются активность катализатора и выход бензина. Повышенное давление в реакторе приводит к ускорению реакций полимеризации непредельных углеводородов, содержащихся в бензине, что также негативно отражается на его количественных и качественных показателях.

Рост давления в рабочей зоне реактора вызывается рядом причин, главные из которых следующие:

- существенное увеличение выхода углеводородных газов;
- неудовлетворительная работа конденсаторов-холодильников из-за недостаточной подачи в них холодной воды (воздуха) или отложения солей на поверхности труб;
- недостаточный отвод газов из емкости орошения главной фракционирующей колонны из-за неудовлетворительной работы компрессора;
- закупорка прорезей клапанных тарелок коксом и продуктами коррозии;
- перегрузка циклонов;
- неравномерная работа воздуходувки, подающей воздух к узлу отвода закоксованного (отработанного) катализатора из реактора в регенератор;
- ввод чрезмерно большого количества водяного пара в реактор.

С понижением давления в реакторе ухудшаются условия адсорбции углеводородов на поверхности и в порах катализатора. При этом часть углеводородов сырья и продуктов первичного крекинга плохо взаимодействует с катализатором. Их крекинг проходит только под влиянием высокой температуры без участия катализатора, что обуславливает разрыв углеводородной цепи в ее середине с образованием предельных и непредельных углеводородов. Такой разрыв цепи для углеводородов C_5 – C_9 приводит к образованию увеличенного количества газов C_2 – C_4 с повышенным содержанием в них непредельных углеводородов. Кроме того, при понижении давления замедляется переток закоксованного катализатора из реактора в регенератор. Это приводит, с одной стороны, к повышению уровня слоя катализатора в отпарной зоне реактора и, следовательно, увеличению выноса катализатора в циклоны, затрудняя их работу. С другой стороны, уменьшение количества поступающего в регенератор закоксованного катализатора нарушает его температурный режим.

Следует подчеркнуть, что **давление в реакторе должно всегда поддерживаться выше, чем в регенераторе** для предотвращения проникновения кислорода в реактор, где присутствуют легковоспламеняющиеся и взрывоопасные вещества. Перепад давления между этими аппаратами должен составлять 14–30 кПа. При выходе значений перепада давления из этих пределов срабатывает звуковая сигнализация. В целом, давление в реакторе является тем фактором, который фактически не влияет на результаты процесса. Однако оно определяет его безопасность, устойчивую циркуляцию катализатора и вывод продуктов из реактора в ректификационную колонну.

Время контакта сырья с катализатором. Современные высокоактивные катализаторы позволяют проводить реакции крекинга углеводородов при

кратковременном взаимодействии друг с другом. Время контакта сырья с катализатором – это время, необходимое для испарения сырья и нагрева его паров до температуры реакции, адсорбции углеводородов сырья на поверхности пористой структуры катализатора, протекания реакций и вывода образовавшихся продуктов в газопродуктовый поток. По этому показателю рассчитываются размеры реактора для заданной производительности установки. Для конкретного катализатора время контакта определяется в результате специальных исследований на пилотной установке. В реакторе установки каталитического крекинга MSCC максимальное общее время контакта сырья с катализатором составляет 6,5-10,5 секунд при производительности 150-250 т/ч. Условно реакционный объем реактора можно разделить на три реакционные зоны с различной продолжительностью пребывания в них газопродуктовой смеси (рис. 3.13). По мере ее движения вверх по реактору в результате увеличения скорости потока время контакта уменьшается от зоны к зоне. Это обусловлено уменьшением площади сечения реактора в зоне 2 и ростом объема реакционной смеси за счет образования более легких, чем сырьё, продуктов крекинга. При этом основная часть катализатора отделяется от реакционной смеси еще в зоне 1. Сокращение времени контакта по высоте реактора является важнейшим фактором, предотвращающим перекрекинг продуктов в кокс и газ.

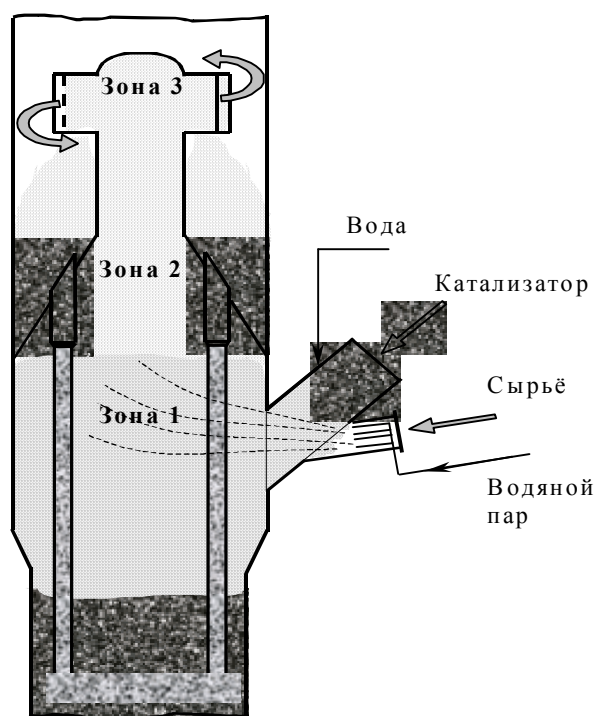


Рисунок 3.13 – Схема расположения системы ввода катализатора, сырья и реакционных зон реактора

Первая (нижняя) реакционная зона реактора расположена над секцией отпарки (стриппером) катализатора и имеет объем около 80 м³. В ней максимальное время пребывания реакционной смеси составляет 4-8 секунд. Однако контакт сырья с основной массой катализатора занимает 0,8-1,5 секунд. В этой

зоне скорость движения потока равна 0,7-0,8 м/с, что позволяет провести осаждение до 50-60% катализатора от общего его количества, подаваемого в реактор. На выходе из зоны 1 конверсия сырья достигает 45-47%, и это приводит к повышению скорости реакционной смеси до 1,2-1,5 м/с.

Во второй зоне, имеющей объем 23 м^3 , общая конверсия сырья повышается до 68-69%, что увеличивает объем продуктов реакции и их скорость на выходе из этой зоны до 12-14 м/с. При такой скорости время контакта продуктов реакции с катализатором не превышает 0,5-1 секунды. Пониженная концентрация катализатора в реакционной смеси второй зоны и короткое время контакта исключают перекрекинг продуктов реакции.

В третьей реакционной зоне, имеющей объем около $7,5 \text{ м}^3$, продолжительность контакта составляет только 0,25-0,40 секунды, а скорость паров и газов в ней 13-15 м/с. На выходе из этой зоны общая конверсия сырья достигает 75-79% при работе установки с максимальным выходом бензина.

Время контакта сырья с катализатором является фактором процесса, который служит для расчета размеров реактора заданной производительности по сырью при максимальном выходе бензина. Изменение мощности установки отражается на результатах процесса. С ее увеличением или уменьшением по сравнению с проектной и том же времени контакта выход бензина падает. Если производительность выше проектной, падение выхода бензина объясняется снижением продолжительности контакта сырья с катализатором. При снижении производительности ниже проектной выход бензина уменьшается за счет перекрекинга углеводородов бензина в газ и кокс из-за увеличения продолжительности контакта сырья с катализатором.

В связи с этим производительность установки по сырью должна составлять 60-100% от проектной, что обеспечивает более или менее экономически оправданный выход бензина.

Расход водяного пара в реактор. Водяной пар существенно не влияет на протекание химических реакций крекинга, но его применение позволяет создать благоприятные условия для всего процесса в целом. Он способствует практически полному и мгновенному испарению сырья, равномерному его распределению в потоке, отпарке углеводородов из закоксованного катализатора и созданию псевдокипящего слоя последнего внизу реактора. Водяной пар вводят в реактор для достижения трех целей:

- распыления сырья;
- снятия избыточной теплоты с регенерированного катализатора и понижения плотности его слоя в стояке;
- отпарки тяжелых углеводородов с отработанного катализатора в отпарной зоне.

Количество водяного пара, поступающего в реактор с сырьем через распределительное устройство, составляет ~1% на сырье, что позволяет на выходе из сопел при скорости 20-25 м/с получать сырье в виде мелких капель, имеющих диаметр 80-150 микрон, т.е. соизмеримый с размером частиц катализатора. Поступление в реактор сырья в таком распыленном виде создает большую поверхность тепло- и массообмена, что обеспечивает его мгновенное испарение,

нагрев паров до температуры реакции и предотвращает слипание частиц катализатора. В этих условиях практически не остается обогащенной асфальто-смолистыми веществами жидкой фазы, что способствует снижению коксообразования и уменьшению скорости падения активности катализатора.

Подача водяного пара для распыления сырья в количествах более 1% нецелесообразна, так как это может привести к повышению давления в реакторе. При расходе водяного пара менее 1% ухудшается работа распределительного устройства и образуются более крупные жидкие капли сырья, интенсивность испарения которых значительно ниже. Это ведет к повышенному коксообразованию, а в результате снижается выход целевых продуктов и активность катализатора.

Расход водяного пара в напорный стояк регенерированного катализатора, поступающего в реакционную зону, составляет около 3% мас. на легкое сырье типа гидроочищенного вакуумного газойля (~0,5% масс. на катализатор) и примерно 5% мас. на тяжелое сырье типа смеси гидроочищенного вакуумного газойля и мазута. Фактически в напорный стояк катализатора подается не водяной пар, а кислая вода из емкости орошения главной фракционирующей колонны, которая в стояке превращается в водяной пар. Здесь водяной пар выполняет следующие функции:

- предотвращает зависание катализатора;
- регулирует его температуру;
- сообщает частицам катализатора повышенную скорость движения;
- создает необходимую плотность слоя (120-150 кг/м³).

При указанной плотности слоя появляется свободное пространство между частицами катализатора, что обеспечивает высокую равномерность их распределения в реакционном объеме, свободный подход паров сырья к частицам катализатора и предотвращает слипание последних.

Таким образом, подача водяного пара в напорный стояк регенерированного катализатора создает благоприятные условия для контакта с парами сырья и поддержания его активности, что приводит к увеличению конверсии, снижению коксообразования, повышению выхода и октанового числа бензина.

Для отпарки углеводородов из закоксованного катализатора в отпарную зону реактора также подается водяной пар в количестве 1-2% мас. на сырье (или 1,5-3 кг/т катализатора). Повышенный расход водяного пара в отпарную зону приводит к росту давления в реакторе. При пониженных значениях уменьшается выход целевых продуктов и повышается температура при регенерации катализатора за счет попадания вместе с ним в регенератор и последующего сгорания неотпаренных углеводородов.

Рециркуляция газойля. Рециркуляция – это возврат некоторого количества получаемого в ректификационной колонне легкого газойля или кубового продукта в реактор в смеси со свежим сырьем для повторного крекинга. Для процессов с рециркуляцией вводится понятие "коэффициент рециркуляции", который определяется из выражения:

$$K = \frac{G}{G_0},$$

где K – коэффициент рециркуляции;

G – расход рециркулирующего продукта, м³/ч;

G_0 – расход свежего сырья в реактор, м³/ч.

Рециркуляция газойля применяется при недостатке сырья для работы установки каталитического крекинга, при этом количество возвращаемого продукта составляет 5 – 10% на сырье (коэффициент рециркуляции 0,05-0,10). Использование рециркуляции газойля позволяет уменьшить существенное падение производства бензина, однако его октановое число снижается в среднем на 0,5-1 пункт. Это объясняется тем, что рециркулирующий газойль – ароматизированный продукт, при крекинге которого образуется повышенное количество кокса, что приводит к снижению активности катализатора и, как следствие, падению октанового числа бензина. Кроме того, ароматические углеводороды с короткой боковой цепью, содержащиеся в газойле, при крекинге дают большее количество углеводородных газов.

С учетом сказанного, рециркуляция газойля с коэффициентом выше 0,09-0,1 нецелесообразна, так как это осложняет работу реакторно-регенераторного блока из-за повышенного выхода кокса, что приводит к необходимости изменения расхода воздуха в регенератор, кратности циркуляции катализатора, расхода водяного пара и т.п.

Система подачи катализатора и сырья в реактор. На существующих установках с лифт-реактором сырье подается в плотный слой движущегося снизу вверх катализатора. Это затрудняет распределение сырья между частицами катализатора, снижает эффективность тепло- и массообмена и увеличивает время испарения. При этом, если легкие фракции сырья испаряются достаточно быстро, то его тяжелая часть сравнительно долго остается в жидкой фазе, которая тонкой пленкой покрывает поверхность катализатора и блокирует его активные центры. Результатом неравномерного испарения является снижение активности катализатора, уменьшение количества образующегося бензина, повышенное коксообразование.

Система подачи сырья и катализатора в реактор на установке каталитического крекинга MS выгодно отличается от описанной. Она предусматривает предварительную подготовку потоков катализатора и сырья до начала их взаимного контакта в реакторе (см. рис. 3.14). Плотный поток регенерированного катализатора с насыпной плотностью 800-850 кг/м³, поступающий из напорного стояка, преобразуется с помощью водяного пара (кислой воды) в разрыхленный слой с низкой плотностью до 120-150 кг/м³. Тем самым обеспечивается свободный доступ паров сырья к зернам катализатора. Кроме того, в таком слое достигается высокая равномерность распределения частиц катализатора в объеме реакционной смеси и интенсивный тепло- и массообмен. Одновременно с подготовкой катализатора производится подготовка сырья в распределительном устройстве, снабженном 16 соплами. Оно предназначено для смешения сырья с

водяным паром и преобразования сплошного потока жидкого сырья в 16 струй отдельных распыленных частиц. Такие частицы имеют диаметр 80-150 микрон, мгновенно (90-100 миллисекунд) испаряются, их пары перегреваются до температуры реакции под действием водяного пара и теплоты катализатора и вступают в химическое взаимодействие. Для прохождения паров сырья и их равномерного распределения во всей массе катализатора с помощью сопел создается высокая (25-30 м/с) скорость истечения.

Таким образом, система подачи катализатора и сырья в реактор на установке MSCC обеспечивает создание условий для мгновенного испарения сырья и интенсивного его смешения с катализатором и исключает образование зон в реакторе с различным соотношением катализатор-сырье.

Оптимальные значения параметров процесса. При производстве бензина на установке каталитического крекинга его выход повышают, изменяя соответствующим образом технологический режим, т.е. параметры процесса, до тех значений, пока затраты на производство бензина растут пропорционально повышению его выхода. Однако при достижении некоторых пределов (при работе установки на данном сырье и катализаторе) рост финансовых расходов начинает превышать рост производства бензина (рис. 3.14). Это объясняется резким увеличением скорости образования кокса и газа, что вызывает дополнительные эксплуатационные затраты (увеличение расхода электроэнергии на подачу воздуха в регенератор и на откачку газа компрессором, расхода воздуха, воды и электроэнергии на конденсацию и охлаждение верхнего продукта ректификационной колонны и т.д.). Кроме того, увеличиваются затраты на подпитку циркулирующего катализатора свежим, так как ускоряется падение его активности. На рис. 3.14 представлен пример определения экономически выгодного выхода бензина (53% на сырье) для фиксированного сырья и катализатора. Экономически выгодный выход бензина при данной производительности установки, сырье и катализаторе – это такое его количество, при превышении которого возрастает затраты на производство.

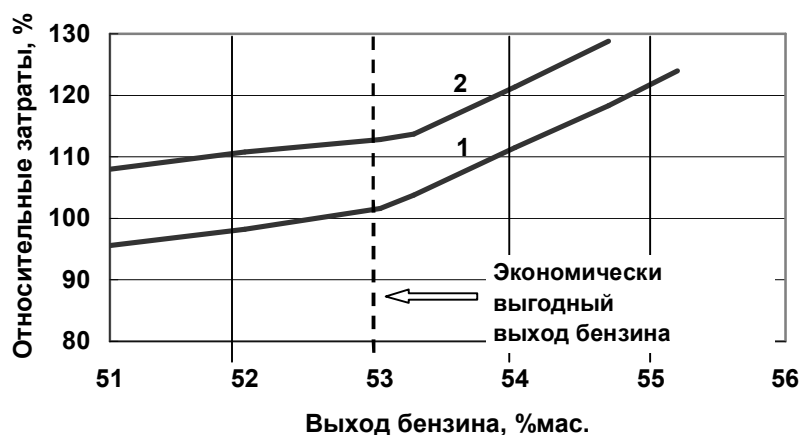


Рисунок 3.14 – Изменение затрат в процессе каталитического крекинга в зависимости от выхода бензина: 1 – эксплуатационные затраты; 2 – общие затраты

Те значения параметров процесса каталитического крекинга (температура, кратность циркуляции катализатора и т.п.), при которых достигается экономически выгодный выход бензина называются *оптимальными*.

Параметры технологического режима блока "реактор-регенератор".

Значения параметров технологического режима реактора и регенератора взаимосвязаны, т.е. находятся в зависимости друг от друга. Изменение значения любого из них в реакторе требует корректировки других в регенераторе и наоборот. Например, при повышении расхода сырья в реактор требуется увеличение подачи воздуха в регенератор, т.к. ускоряется образование кокса на катализаторе. В связи с этим, при эксплуатации установки необходимо все параметры технологического режима блока "реактор-регенератор" поддерживать в определенных пределах их значений (таблицы 3.11 и 3.12).

Таблица 3.11 – Пределы значений основных параметров технологического режима работы реактора

Параметр	Единицы измерения	Значение параметра
Расход:		
сырья в реактор	м ³ /ч	165-275
водяного пара в сырье	т/ч	1,5-2,5
водяного пара в стояк	т/ч	7,0-13,0
катализатора	т/ч	1250-1500
водяного пара в стриппер	т/ч	8,0-11,0
Температура:		
продуктов реакции перед циклонами	°C	490-535
ввода сырья	°C	205-260
катализатора после стриппера	°C	не менее 520
Избыточное давление	ати (кПа)	1,20-1,60 (120-160)

Таблица 3.12 – Пределы значений основных параметров технологического режима работы регенератора

Параметр	Единицы измерения	Значение параметра
Температура:		
регенерированного катализатора в стояке	°C	650-745
в камере сгорания	°C	660-675
Расход:		
воздуха первичного в камеру сгорания	м ³ /ч	100000-170000
воздуха вторичного	м ³ /ч	2000-3500
Избыточное давление	ати (кПа)	1,00-1,25 (100-125)
Содержание кислорода в дымовых газах	% об.	не менее 2

Анализ влияния основных факторов на результаты процесса показывает их большое практическое значение для квалифицированной эксплуатации установки. Эти факторы определяют технико-экономические показатели, безопасность работы установки и ее экологическую совместимость с окружающей средой. При этом обслуживающий персонал должен хорошо знать, что все эти факторы взаимосвязаны и их необходимо учитывать при изменении значений того или иного параметра процесса.

Технологическая схема и основное оборудование процесса каталитического крекинга

Первые промышленные установки каталитического крекинга появились на нефтеперерабатывающих заводах в 20-30-х годах прошлого века. Вначале в процессе использовались реакторы с плотным (стационарным) слоем крупногранулированного катализатора (рис. 3.15, а), однако от него вскоре отказались. Причина заключалась в том, что, в результате высокой скорости химических реакций, с одной стороны, и низкой селективности катализатора, с другой, последний очень быстро закоксовывался и терял свою активность. Это происходило не смотря на то, что первоначально в качестве сырья использовались дизельные фракции, менее склонные к коксообразованию. Требовались частые остановки (через 7-10 дней) для регенерации катализатора, которая осуществлялась без его выгрузки, непосредственно в реакторах. Вследствие этого процесс являлся по сути периодическим, а его производительность оставалась невысокой.

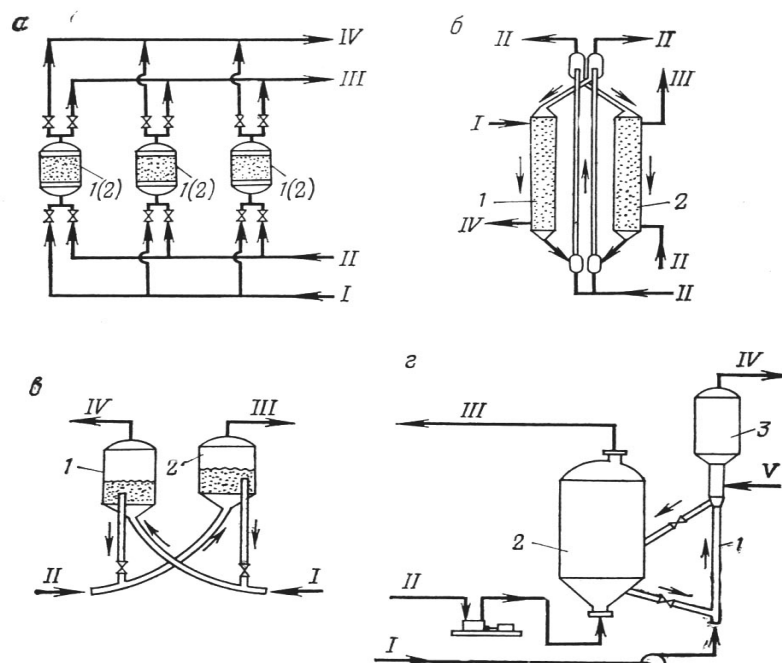


Рисунок 3.15 – Варианты схем каталитического крекинга: а) с неподвижным слоем катализатора; б) с движущимся слоем крупногранулированного катализатора; в) с псевдооживленным слоем катализатора; г) с лифт-реактором; 1 – реактор; 2 – регенератор; 3 – сепаратор; I – сырье; II – воздух; III – продукты сгорания; IV – продукты реакции; V – водяной пар

Попытки устранить отмеченный недостаток привели ученых и производителей к мысли осуществить непрерывную регенерацию катализатора. Для этого необходимо было вывести его в отработанном (закоксованном) состоянии, регенерировать в отдельном аппарате и вернуть в восстановленном виде в реактор. Другими словами, следовало организовать *непрерывную циркуляцию катализатора*, а также разработать новые конструкции реактора и регенератора.

Эта идея была внедрена в практику в начале 40-х годов прошедшего столетия на установках с движущимся крупногранулированным (шариковым) катализатором. Его перемещение (циркуляция) между реактором и регенератором осуществлялось с помощью пневмотранспорта, где в качестве носителя использовался воздух. Такая циркуляция катализатора схематично показана на рис. 3.15, б. Со времени внедрения процесса с движущимся катализатором характерной особенностью всех установок каталитического крекинга стало наличие двух аппаратов – реактора и регенератора, работающих всегда в паре и тесно связанных между собой. Такое решение позволило перевести процесс в разряд непрерывных и в значительной степени повысить его эффективность. Тем не менее, установки этого типа также имели весьма существенный недостаток, связанный с пневмотранспортом крупногранулированного катализатора. Высокий удельный расход транспортирующего газа не позволял значительно повысить мощность установки. Кроме того, длительное время пребывания катализатора в реакторе, связанное с невысокой скоростью движения, обуславливало недостаточную эффективность его использования.

Дальнейшее развитие каталитического крекинга сопровождалось переходом на процесс в *псевдооживленном (кипящем) слое* катализатора (за рубежом процесс получил название "*флюид*" или FCC), для чего последний использовался вначале в виде частиц неправильной формы (пылевидный), а впоследствии преимущественно в виде мельчайших шариков (микросферический). В обоих случаях размеры зерен катализатора составляли 10-120 мкм. Следует отметить, что псевдооживленный слой твердых частиц напоминает жидкость не только по внешнему виду, но и по способности легко перемещаться из одного аппарата в другой по трубопроводам: вниз (под действием силы тяжести) и вверх (с потоком газа или паров). Схема такого процесса представлена на рис. 3.15, в. Установки с псевдооживленным слоем катализатора получили наибольшее распространение в нефтеперерабатывающей промышленности многих стран. Это объясняется тем, что в таком процессе обеспечивается равномерный и эффективный тепло – и массообмен во всем реакционном пространстве. При этом заметно уменьшается время, необходимое для диффузии молекул сырья к поверхности катализатора, следовательно, и в целом сокращается время контакта. Это явление было отмечено при эксплуатации установок подобного типа, особенно при использовании цеолитсодержащего катализатора, и позволило перейти к процессу с, так называемым, лифт-реактором (рис. 3.15, г). Лифт-реактор представляет собой вертикальную трубу, в которой транспорт катализатора потоком паров сырья сочетается с протеканием химических реакций. Время пребывания катализатора и сырья в таком реакторе составляет 5-7 секунд и этого вполне

достаточно (при определенной активности катализатора) для завершения основных процессов превращения, приводящих к образованию целевых продуктов.

Последним словом в развитии рассматриваемого процесса явилось создание системы MSCC (*каталитический крекинг миллисеконд*). Главная ее особенность заключается в очень коротком времени испарения сырья и последующем его контакте с катализатором, что подчеркивается в названии. Справедливости ради отметим, что это время исчисляется, конечно, не тысячными долями секунды, а несколько большей величиной (в среднем 0,5-1,5 секунд), которая однако значительно меньше таковой, например, в лифт-реакторе.

Рассмотрим систему MSCC, которая, в частности, в ОАО "Мозырский НПЗ" именуется комплексом каталитического крекинга. Структурно комплекс подразделяется на 5 секций:

секция 1000 – утилизация тепла и очистка газов регенерации, вспомогательные

системы;

секция 2000 – каталитический крекинг MS и фракционирование;

секция 3000 – газофракционирование;

секция 4000 – очистка сжиженного углеводородного газа от сернистых соединений;

секция 5000 – очистка бензиновой фракции от сернистых соединений

Блок – схема комплекса и его взаимосвязь с другими установками завода показана на рис.3.16.

Следует сказать, что всякая технологическая установка как самостоятельная структурная единица в составе НПЗ, как правило, разделяется на секции, блоки или узлы. Такое деление преследует две цели. Во-первых, повышается безопасность эксплуатации, поскольку между элементами схемы (блоками и т.п.) устанавливаются отсекающие и изолирующие устройства. Во-вторых, возможно более гибко и эффективно управлять процессом.

Главной и новой для Мозырского НПЗ частью комплекса является секция 2000, включающая собственно каталитический крекинг и первичное фракционирование продуктов реакции. Ее часто называют сердцем установки. Здесь установлено оборудование, конструкция и эксплуатация которого имеет свои характерные особенности и сложности. Если для других секций можно отыскать подобные аппараты и технологические потоки на действующих установках (например, секция газофракционирования 3000 аналогична секции 400 установки ЛК-6У), реакторно-регенераторный блок является во всех отношениях новым и уникальным для завода. Именно поэтому мы остановимся подробно только на работе секции 2000.

Описание технологической схемы секции 2000

Технологическая схема секции 2000 представлена на рис.3.17. В схему включены некоторые аппараты, относящиеся к секции 3000.

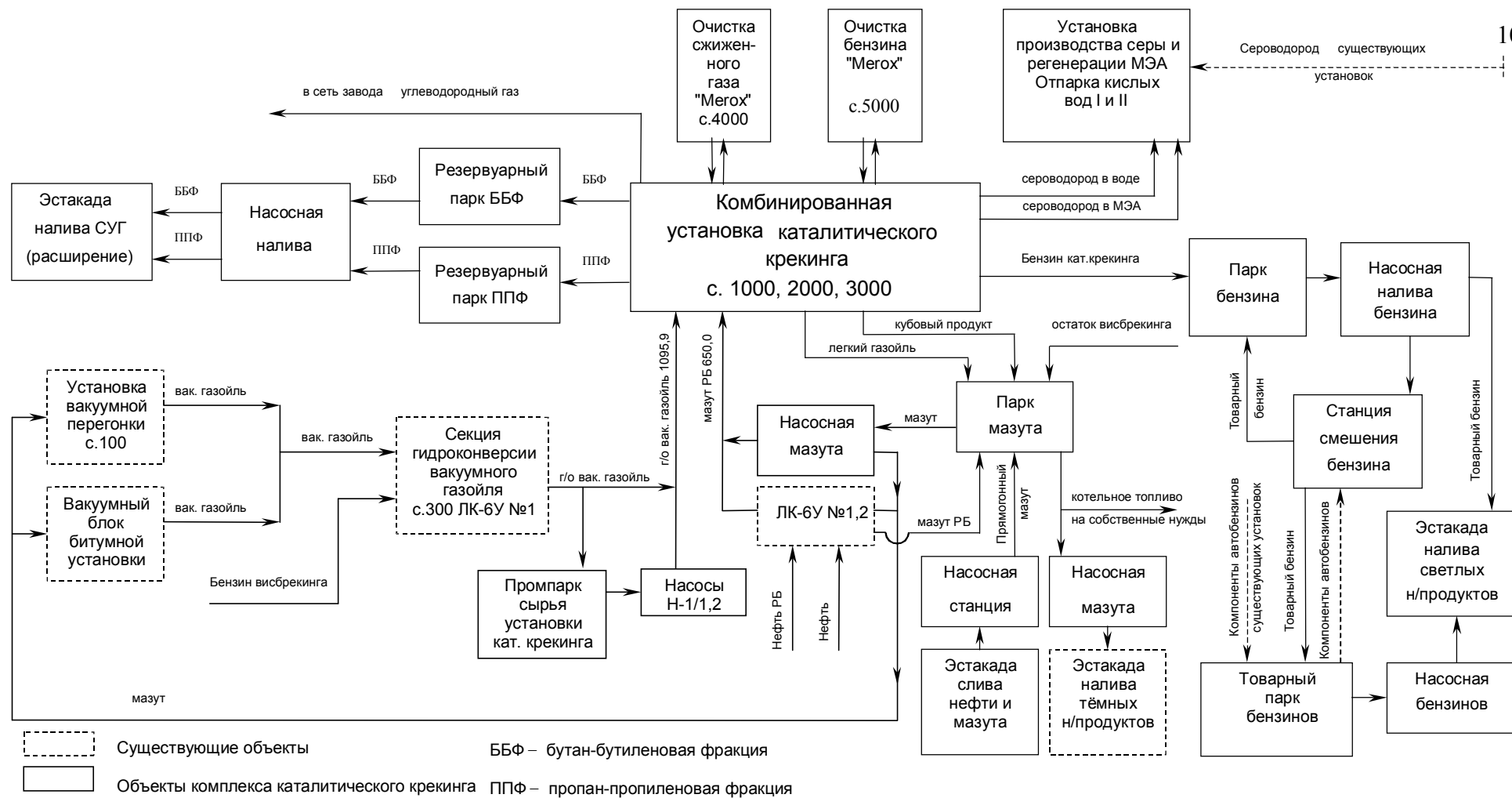


Рисунок 3.16 – Блок-схема комплекса каталитического крекинга и её связь с объектами Мозырского нефтеперерабатывающего завода

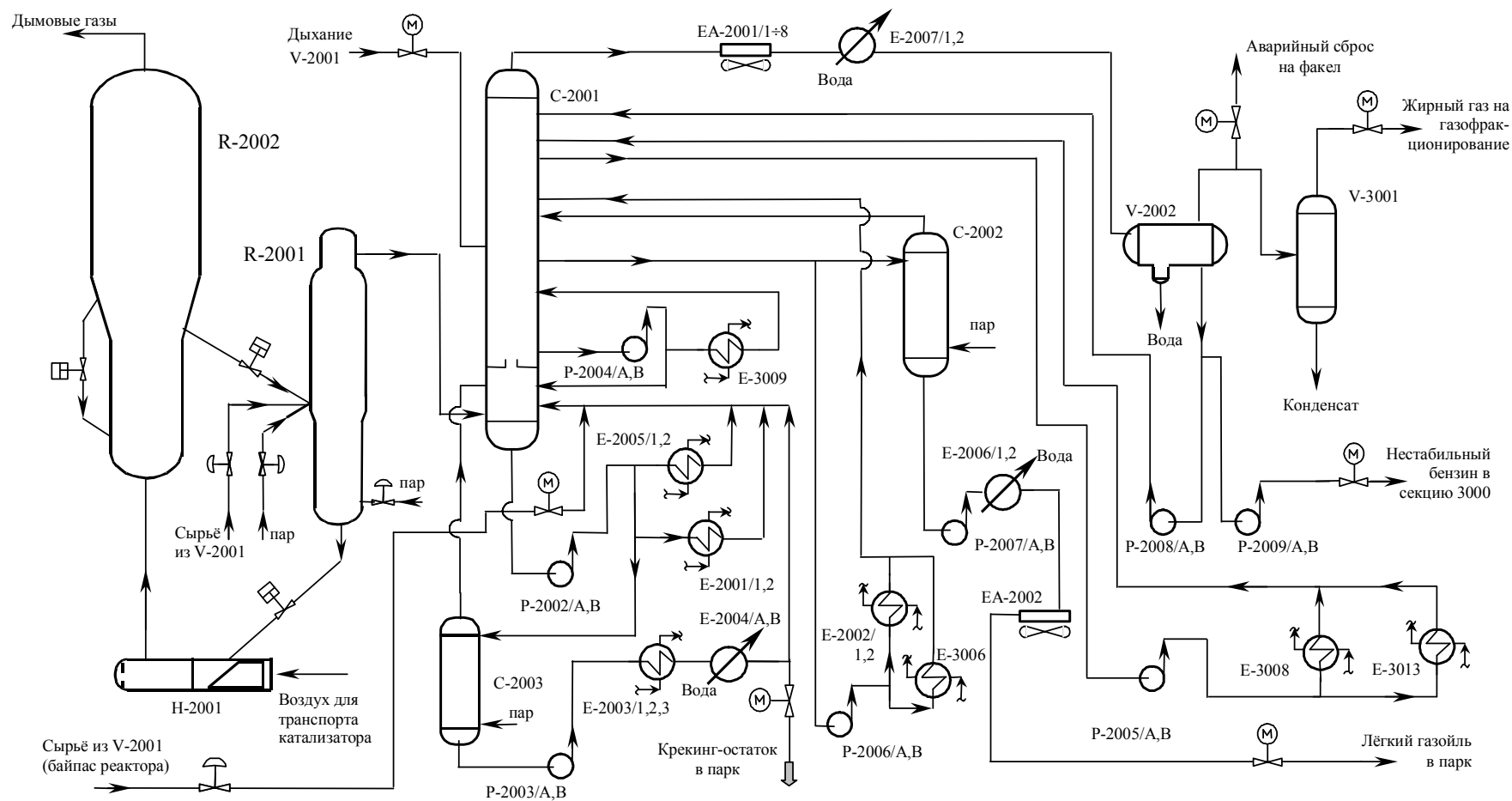


Рисунок 3.17 – Технологическая схема реакторно-регенераторного блока и главной фракционирующей колонны

Рассмотрим по схеме работу этой секции. Предварительно напомним, что сырьем каталитического крекинга является либо гидроочищенный вакуумный газойль (ГВГО), поступающий из парка или по *"жесткой связи"* из секции гидроконверсии, либо смесь ГВГО и мазута в соотношении по массам 60/40. Мазут на смешение поступает из резервуаров ТСБ.

Вакуумный газойль и мазут подаются по напорным трубопроводам в емкость смешения V-2001 (на схеме не показана). Расход каждого вида сырья регулируется по уровню в емкости V-2001. При совместной переработке ГВГО и мазута для поддержания требуемого соотношения последнего в смеси его расход на установку регулируется пропорционально общему расходу сырья, подаваемому насосом Р-2001/А, В из емкости V-2001 в реактор R-2001.

Емкость V-2001 связана с главной фракционирующей колонной С-2001 трубопроводом *"дыхания"*, поэтому давление в ней изменяется в соответствии с его изменением в колонне. Сырье из емкости V-2001 насосом Р-2001/А,В последовательно прокачивается через межтрубное пространство теплообменников Е-2003/1-3; Е-2002/1,2; Е-2001/1,2, где нагревается за счет тепла потоков кубового продукта, циркулирующего легкого газойля и кубового циркуляционного орошения, соответственно. Температура на выходе из блока теплообмена и соответственно на входе в реактор R-2001 ориентировочно составляет 200-250°C и регулируется клапаном на байпасе теплообменника кубового продукта Е-2001/1,2. Для обеспечения оптимальной дисперсии сырье подается в реактор через специальное устройство (узел ввода сырья) вместе с водяным паром. Место подачи сырья расположено в непосредственной близости от ввода горячего регенерированного катализатора. Температура в реакторе регулируется подачей катализатора через специальную задвижку З, расположенную на катализаторопроводе регенерированного катализатора (рис.3.18).

Для *"оживления"* твердой фазы в линии регенерированного катализатора, увеличения перепада давления на соответствующем регулирующем клапане и частичного охлаждения катализатора перед контактом с сырьем в реакторе в катализатор подается кислая вода из расчета до 5% мас. на свежее сырье. Этот прием позволяет также в некоторой степени воздействовать на кислотные центры катализатора и тем самым повысить его активность. Кроме того, для перевода сырья в активное состояние оно может смешиваться с некоторым количеством бензина висбрекинга. Сырье, смешанное с водяным паром, через 16 штуцеров (сопел) специального загрузочно-распределительного устройства поступает в реактор. За счет высокой температуры, которую обеспечивает горячий регенерированный катализатор, и действия водяного пара как испаряющего агента происходит практически мгновенное испарение сырья. Поток его паров движется к реакционной зоне параллельными струями в плоскости, близкой к горизонтальной, занимая все свободное сечение. Регенерированный катализатор поступает из трубопровода под острым углом к потоку сырья. Зерна катализатора в движении пересекают слой паров сырья и большее их количество под действием собственной

силы тяжести падает в нижнюю, отпарную зону реактора. Небольшая часть катализатора, в основном в виде мельчайших частиц, уносится вверх парогазовым потоком образующихся продуктов.

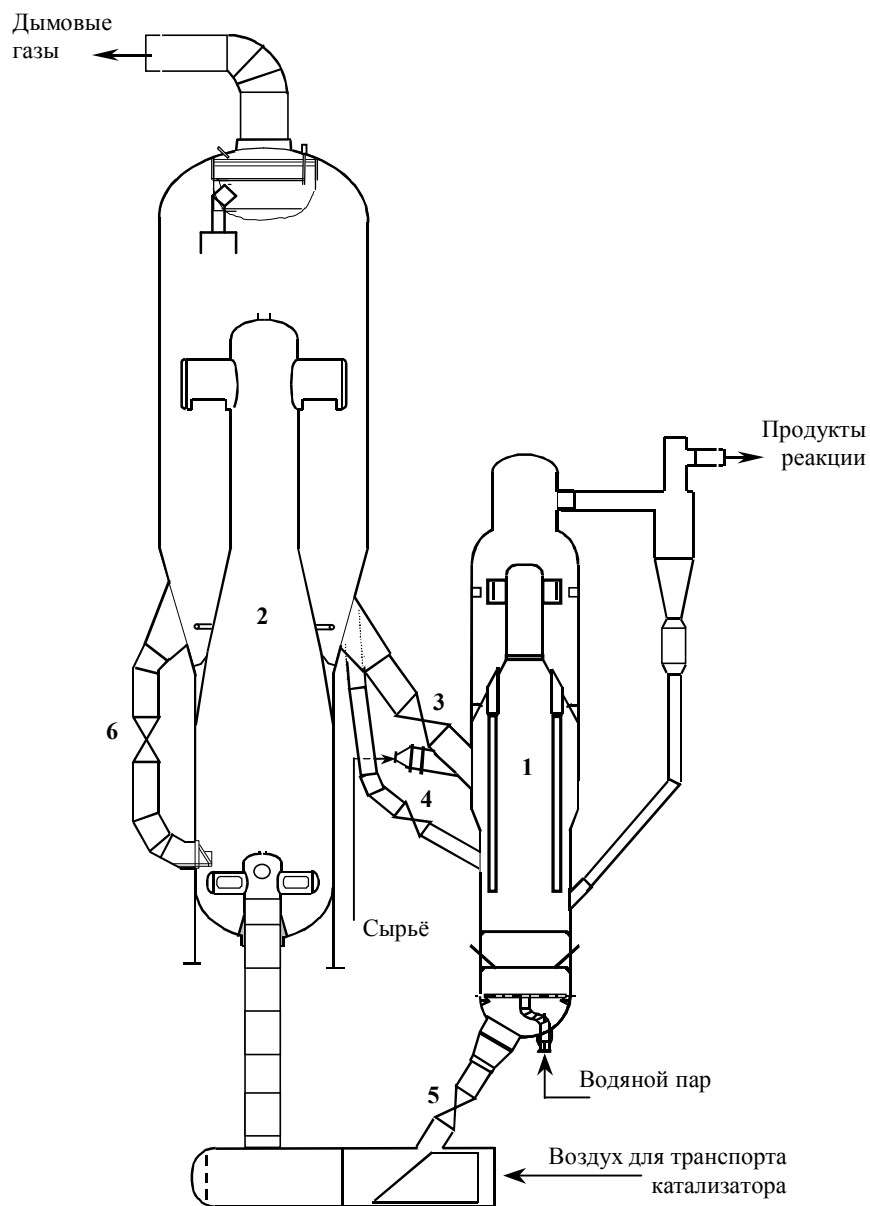


Рисунок 3.18 – Реакторно-регенераторный блок: 1 – реактор, 2 – регенератор, 3 – специальная задвижка регенерированного катализатора, 4 – специальная задвижка горячего катализатора в стриппер, 5 – специальная задвижка отработанного катализатора, 6 – специальная задвижка циркулирующего катализатора

Таким образом, время контакта или реакции определяется продолжительностью пролета зерен катализатора через слой паров сырья. Это время составляет очень малую величину, но именно в этот промежуток должны за-

вершиться основные реакции крекинга, приводящие к получению целевых продуктов.

Газы и пары продуктов реакции, а также непрореагировавшего сырья поднимаются вверх по райзеру реактора, увлекая за собой некоторое количество наиболее мелких зерен катализатора. Отделение твердых частиц от парогазового потока происходит под действием центробежных сил и осуществляется в два этапа. Вначале в специальном устройстве типа "улитки", расположенном внутри реактора, затем во внешних циклонах. Отделившийся катализатор по переточным трубам ссыпается в отпарную зону реактора, а парогазовый поток поступает в главную фракционирующую колонну (рис.3.17, 3.18). На протяжении всего времени движения частиц катализатора в парогазовом потоке происходит их взаимное контактирование с парами углеводородов, следовательно, продолжаются различные химические реакции. Доля этих реакций невелика, по сравнению с реакционной зоной, однако их следует учитывать при проведении материальных и тепловых расчетов, а также при наблюдении за температурой в различных точках реактора.

Во время контакта сырья с катализатором на его поверхности и порах за счет протекания побочных реакций уплотнения откладывается кокс. Кроме того, на нем могут адсорбироваться молекулы углеводородов. Попадание этих углеводородов в регенератор нежелательно, т.к. они повышают температуру горения и при этом безвозвратно теряются. Поэтому закоксованный (отработанный) катализатор поступает в нижнюю часть реактора, называемую *отпарной секцией или стриппером*. Здесь под действием подаваемого водяного пара происходит десорбция поглощенных углеводородов с поверхности и из свободного пространства между частицами катализатора. Температура отработанного катализатора в стриппере регулируется подачей некоторого его количества после регенерации при помощи задвижки 4 (рис. 3.18), установленной на линии подачи катализатора из регенератора R-2002 в отпарную секцию реактора R-2001.

Отпаренный катализатор из стриппера по вертикальному катализаторопроводу поступает в нагреватель воздуха Н-2001, откуда, подхваченный потоком воздуха, поднимается в камеру сгорания регенератора R-2002, где происходит непрерывный выжиг кокса. Расход отработанного катализатора контролируется для сохранения баланса в системе его циркуляции и обеспечения необходимого перепада давления путем поддержания постоянного уровня катализатора в реакторе.

Целью регенерации является повторная активация отработанного катализатора до такой степени, чтобы при возвращении в реактор он способен был выполнять свою крекирующую функцию. Регенератор служит, во-первых, для удаления (выжига) кокса с поверхности твердых частиц и, во-вторых, для передачи тепла циркулирующему катализатору. Энергия, переносимая регенерированным катализатором, используется для испарения и нагрева нефтяных паров сырья до требуемой температуры в реакторе, а также обеспечивает теплоту реакции, необходимую для расщепления исходных молекул.

Температура в камере сгорания регенератора составляет около 700°C и регулируется задвижкой 6 (рис.3.18), установленной на перетоке горячего катализатора. Циркуляция горячего регенерированного катализатора в камеру сгорания необходима для регулирования скорости выжига кокса.

Освобожденный от кокса катализатор транспортируется по райзеру (вертикальной трубе) в верхнюю часть регенератора (так называемый, верхний регенератор), где происходит разделение твердой фазы и продуктов сгорания. Регенерированный катализатор опускается на дно верхнего регенератора, откуда он снова подается в реактор и его рециркуляция возобновляется.

Регенератор обычно работает при условиях, которые обеспечивают полное сгорание оксида углерода (CO) до диоксида (CO₂). Однако температура сгорания может быть изменена так, чтобы оксид углерода сгорал не полностью. Такой прием возможен, если условия процесса допускают пониженный уровень производства тепла.

Продукты сгорания (отработанный газ регенерации или дымовые газы) для удаления из них частиц катализатора проходят через двухступенчатые циклоны и выводятся из регенератора R-2002. После прохождения клапана, регулирующего давление в регенераторе и управляемого по перепаду давления между R-2001 и R-2002, дымовые газы попадают в глушитель (сепаратор) V-2005, котел-утилизатор H-1001, электрофильтр ME-1001 (на схеме не показаны) и затем выводятся в атмосферу через дымовую трубу.

Глушитель V-2005, оснащенный листовыми перегородками с отверстиями, служит для снижения давления отработанного газа на входе в котел-утилизатор H-1001 с учетом необходимости минимизировать перепад давления на клапане-регуляторе давления в регенераторе. Установка глушителя перед котлом-утилизатором позволяет увеличить срок службы клапана-регулятора, поскольку при небольшой скорости потока клапан значительно меньше истирается катализаторной пылью, содержащейся в отработанном газе.

Котел-утилизатор H-1001 предназначен для получения пара высокого давления за счет теплоты горячего регенераторного газа. Электрофильтр ME-1001 служит для отделения катализаторной пыли от газовой фазы. Благодаря этому, выбрасываемый в атмосферу газ содержит пыль в количестве, не превышающем допустимые нормы.

Воздух, необходимый для регенерации катализатора, подводится с помощью главной воздуходувки K-2001 (на схеме не показана). Нагреватель воздуха H-2001, расположенный перед регенератором, служит для нагрева катализатора при пуске установки.

Для поддержания активности катализатора на постоянном уровне и восполнения его потерь в систему циркуляции необходимо подавать свежий катализатор. Свежий катализатор вводится в регенератор из бункера его хранения V-2003 с помощью специального дозирочного устройства. Кроме того, в регенератор подается равновесный катализатор в таком объеме, чтобы общее количество и активность катализатора в системе оставались постоянными. Равновесный катализатор поступает из соответствующего бункера V-

2004. (Бункеры V-2003 и V-2004 на схеме не показаны). Давление в бункерах V-2003 и V-2004 поддерживается "*подушкой технологического воздуха*".

Пары продуктов реакции из реактора R-2001 направляются для разделения на отдельные фракции в главную фракционирующую колонну С-2001. Колонна С-2001 является первой ступенью в последовательной цепочке разделения продуктов. Парогазовая продуктовая смесь выходит из реактора при высокой температуре, поэтому вначале ее нужно охладить до такого состояния, при котором фракционирование становится возможным. Другими словами, однофазную паровую систему необходимо перевести в двухфазную "*пар – жидкость*". Именно наличие двух фаз является главным и обязательным условием проведения ректификации. Таким образом, работа главной фракционирующей колонны сводится к выполнению регулируемого отбора теплоты от газопарового потока и обеспечению тепло- и массообмена между паром и жидкостью для получения требуемых продуктовых потоков:

- кубового продукта;
- тяжелого газойля (циркулирующий поток)
- легкого газойля;
- тяжелого бензина (циркулирующий поток);
- нестабильного бензина;
- жирного газа.

Главная фракционирующая колонна подобна колонне для атмосферной перегонки сырой или отбензиненной нефти, но имеет два существенных отличия:

- весь сырьевой поток поступает в колонну в парогазовом состоянии, т.е. доля отгона сырья равна единице (или 100%);
- большие количества легких углеводородов (газ, бензин) выходят из верхней части колонны.

Контур циркуляционного орошения кубового продукта главной колонны. Пары из реактора поступают в нижнюю секцию колонны С-2001, отделенную от секции ректификации полуглухой тарелкой. По существу, нижняя секция представляет собой конденсатор смешения с дисковыми и кольцевыми тарелками, в котором за счет прямого контакта со стекающей вниз относительно холодной флегмой происходит охлаждение и частичная конденсация паров. При этом конденсируются наиболее тяжелые углеводороды и гетероатомные соединения, составляющие кубовый продукт. Остатки катализаторной пыли также увлекаются в жидкую фазу. Фактически кубовый продукт представляет собой, так называемую, *шламовую суспензию*. Несконденсированные пары и газы через полуглухую тарелку поступают в верхнюю секцию ректификации.

Кубовой продукт из нижней секции главной фракционирующей колонны поступает на прием насоса циркуляции кубового продукта Р-2002/А,В, после которого одна часть потока подается в стриппинг С-2003, где с помощью отпарки водяным паром достигается требуемая температура вспышки продукта. Отпаренные легкие фракции вместе с паром

возвращаются в нижнюю секцию С-2001, а балансовое количество кубового продукта насосом Р-2002/А, В после охлаждения в теплообменниках *"сырье – кубовый продукт"* Е-2003/1-3 и водяных холодильниках Е-2004А/1,2 (Е-204В/1,2) выводится в парк. Иногда товарный кубовый продукт называют *крекинг-остатком*.

Две другие части потока (кубовое циркуляционное орошение) насосом Р-2002/А,В возвращаются в нижнюю часть колонны С-2001 после охлаждения соответственно в теплообменниках *"сырье – кубовое циркуляционное орошение"* Е-2001/1,2 и парогенераторах Е-2005/1,2.

В парогенераторах Е-2005/1,2 за счет теплоты кубового продукта вырабатывается пар высокого давления 3,7-4,1 МПа (36-40 ати), который затем направляется в пароперегреватель котла-утилизатора Н-1001 (на схеме не показан) и далее используется в паровых турбинах приводов главной воздуховодки, компрессора инертного газа и некоторых насосов, а также, при его избытке, выдается в сети завода.

Следует добавить, что циркулирующий кубовый продукт не только охлаждает и конденсирует пары из реактора, но и вымывает катализаторную пыль из колонны. Кратность его циркуляции обычно равна 1,5-2,0 от расхода сырья или в объемном выражении – 14,7 м³/час на квадратный метр площади сечения колонны. Расход кубового циркуляционного орошения поддерживается постоянным при помощи клапана, установленного на байпасе аппаратов Е-2001/1,2 и Е-2005/1,2.

Скорость образования кокса в кубе колонны является функцией времени и температуры. Чтобы свести процесс коксообразования к минимуму, кратность циркуляции и отбор теплоты должны быть достаточными для поддержания температуры кубового продукта *ниже 370°С*. Для ее регулирования в куб колонны в качестве *"квенча"* должен быть возвращен охлажденный поток после парогенератора Е-2205/1,2.

Для минимальной циркуляции шламовой суспензии во время работы при пониженной мощности предусмотрен минимальный обратный сброс в колонну. Это гарантирует возврат в нижнюю секцию главной колонны продукта в достаточном количестве для отмывки паров из реактора от катализаторной пыли и очистки дисковых и кольцевых тарелок во избежание коксообразования, что происходит при недостаточном протоке жидкости через тарелки.

При нормальной эксплуатации расход кубового продукта через ребойлеры и теплообменники предварительного нагрева сырья устанавливается, исходя из соображений стабильного ведения процесса и получения продуктов заданного количества. При этом расход в парогенераторы является корректируемым параметром, который может регулироваться для количественного изменения теплового потока, поднимающегося в колонну, увеличивая или уменьшая таким образом расход верхнего орошения.

Каждый теплообменник в контуре циркуляции кубового продукта спроектирован для работы с жидкостью, содержащей частицы твердой фазы

(катализаторная пыль). Кубовый продукт главной колонны проходит в теплообменнике по трубному пространству, при этом для прямых труб скорость должна поддерживаться в диапазоне от 1,14 до 2,13 м/с, а для U-образных труб – от 1,14 до 1,75 м/с. Если скорость продукта падает ниже меньшего значения, на стенках труб начинает скапливаться катализатор, который постепенно уменьшает их проходное сечение, сильно снижая эффективность теплообмена. Если скорость превышает 2,13 м/с, возникает опасность эрозии стенок, что приводит к преждевременному выходу аппарата из строя. Расходы материальных потоков, соответствующие таким скоростям, должны быть рассчитаны для каждого теплообменника до пуска.

Кубовый продукт, выводимый в парк, также проходит по трубному пространству теплообменников Е-2003/1- 3 с указанными ограничениями скорости. В зависимости от его дальнейшего использования, можно организовать удаление катализаторной пыли из этого потока.

Контур циркуляционного орошения тяжелого газойля. Тяжелый газойль отбирается насосом Р-2004/А,В со сборной тарелки, расположенной под 29 тарелкой главной колонны. Основное назначение этой циркуляции – обеспечение теплом секции газофракционирования. Поток горячего тяжелого газойля подается в ребойлер Е-3009/1, 2 дебутанизатора (секция 3000) и после охлаждения в нем возвращается на 27 тарелку колонны. Расход циркулирующего газойля регулируется, причем значение каждого регулятора устанавливается оператором в зависимости от требований к режиму и качеству получаемых продуктов. В этой цепочке может использоваться парогенератор, в таком случае отбор теплоты изменяется до некоторой степени независимо от требований к продукту и процессу.

Циркуляция тяжелого газойля обеспечивает необходимую степень орошения в соответствующей секции. Снижение отбора теплоты в данном контуре потребует увеличения отбора теплоты в другой точке колонны (при стабильном тепловом балансе). Например, если ребойлер дебутанизатора работает с меньшей тепловой нагрузкой, циркуляция газойля снизится. Соответственно уменьшится холодное орошение в контур газойля, что приведет к сокращению конденсируемых паров и к увеличению количества паровой фазы. Следовательно, потребуется увеличить кратность орошения либо в другом контуре, либо в верхней части колонны.

Из контура циркуляции тяжелого газойля также отбирается, так называемое, *факельное масло* для сжигания его в регенераторе в период пуска и на случай аварийных ситуаций, а также масло промывки в насосы кубового продукта главной колонны. Балансовое количество неохлажденного газойля подается на 30 тарелку колонны, т.е. в нижнюю ее секцию для промывки дисковых и кольцевых тарелок от катализаторной пыли.

Контур легкого газойля-продукта и его циркуляционного орошения. Фракция легкого газойля выводится со сборной тарелки, расположенной под 21 тарелкой колонны. Одна часть является продуктом и поступает в стриппинг С-2002 для отпарки легких фракций и регулирования температуры вспышки. Стриппинг легкого газойля С-2002 имеет шесть тарелок. Продукт

поступает в аппарат на верхнюю тарелку, его расход корректируется по уровню в С-2002. Отпарка газойля осуществляется водяным паром. Легкие фракции вместе с водяным паром возвращаются в главную фракционирующую колонну под 21 тарелку. Балансовое количество легкого газойля-продукта снизу стриппинга С-2002 насосом Р-2007/А,В выводится в парк после охлаждения в теплообменниках "*легкий газойль – питательная вода*" Е-2006/1, 2 и воздушных холодильниках ЕВ-2002/1, 2. Количество произведенного легкого газойля зависит от рабочих условий, качества сырья и типа катализатора. Отпаренный газойль может быть использован в качестве масла промывки КИП и уплотняющей жидкости сальников насосов либо как компонент дизельного (после соответствующей очистки) и котельного топлива.

Другая часть – циркулирующий легкий газойль, перекачиваемая насосом Р-2006/А,В разделяется на два потока:

- первый поток охлаждается в теплообменниках Е-2002/1,2, нагревая сырье реактора;
- второй поток используется для нагрева продуктов и в качестве абсорбента для улавливания компонентов легкого бензина из газа в секции газофракционирования (секция 3000).

После охлаждения оба потока циркулирующего легкого газойля возвращаются в виде орошения в колонну С-2001.

Следует добавить, что все потоки регулируются по расходу, исходя из требований процесса.

Контур циркуляции тяжелого бензина. Тяжелый бензин отбирается со сборной тарелки, расположенной под 6 тарелкой и насосом Р-2005/А,В перекачивается по системе циркуляции. Этот боковой вывод служит исключительно для отвода теплоты из главной фракционирующей колонны С-2001 и не предназначен для получения продукта. Циркулирующий тяжелый бензин используется как теплоноситель для нагрева технологических потоков в секции газофракционирования. Охлажденный бензин возвращается на четвертую тарелку колонны. Балансовое количество неохлажденного тяжелого бензина подается на седьмую тарелку главной колонны (на схеме не показано).

Контур верхнего продукта главной колонны. Сверху главной фракционирующей колонны выходят пары бензина, углеводородный газ и водяной пар. Через всю колонну они проходят как насыщенные газы. Эта смесь охлаждается и конденсируется в воздушных холодильниках-конденсаторах ЕА-2001/1÷8 и водяных холодильниках-конденсаторах Е-2007/1,2, а затем поступает в емкость орошения V-2002.

Для удаления из верхнего продукта веществ, вызывающих коррозию (аммиак, сульфиды, цианиды, фенолы) и предотвращения забивки теплообменного оборудования аммонийными солями перед воздушными холодильниками – конденсаторами ЕА-2001/1÷8 предусмотрена подача промывной воды.

В емкости орошения V-2002 происходит разделение газовой и жидкой фаз, а также отделение кислой воды от бензина. Углеводородный газ направ-

ляется для дальнейшего разделения в секцию газофракционирования. Часть жидкой углеводородной фазы (нестабильный бензин) из емкости орошения V-2002 насосом Р-2008/А,В подается в верхнюю часть колонны С-2001 в качестве острого орошения (рефлюкса). Расходом рефлюкса регулируется температура паров верхнего продукта, которая, по существу, является конечной точкой кипения бензина-продукта. Кроме того, рефлюкс частично регулирует тепловой баланс колонны.

Балансовое количество нестабильного бензина из емкости орошения V-2002 насосом Р-2009/А,В выводится в секцию газофракционирования (секция 3000) на стабилизацию. Расход бензина регулируется с коррекцией по уровню углеводородной фазы в емкости V-2002.

Технологическое оборудование секции 2000

Каталитический крекинг является специфическим процессом нефтепереработки, поэтому применяемые аппараты и оборудование имеет свои особенности. Высокая температура, абразивное воздействие движущейся твердой фазы, а также коррозионное влияние некоторых агрессивных веществ предъявляют повышенные требования к конструкции аппаратов и материалам для их изготовления. Особенно это касается реакторно-регенераторного блока, который называют сердцем установки. Рассмотрим более подробно основное технологическое оборудование секции 2000.

Реактор. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с переменным диаметром. Схематично он показан на рис.3.18. Внутри корпус аппарата и все детали, соприкасающиеся с движущимся катализатором, защищены изолирующей огнеупорной футеровкой толщиной 125-150 мм, которая защищает металл от эрозии, а также от коррозионного воздействия химически активных веществ при высокой температуре. Для повышения механической прочности слоя футеровки предусмотрена арматура в виде спиральных "усов" (так называемых "анкеров"), выполненных из стальной проволоки диаметром 7-8 мм и длиной 100-150 мм, и приваренных средней частью к внутренней поверхности реактора. На концы "усов" надеваются специальные колпачки, защищающие футеровку при термическом удлинении проволоки. При приготовлении футеровочного раствора в него добавляются тонкие металлические иглы длиной 30-40 мм, что создает дополнительный армирующий эффект и усиливает прочность футеровки.

Реактор установлен на бетонном постаменте высотой примерно 10 м. Высота самого аппарата от внешней кромки нижнего сферического днища (без учета вылета штуцеров подачи пара и вывода отработанного катализатора) до среза верхнего люка (без крышки) составляет 27,95 м. По высоте реактор снизу-вверх условно делится на три зоны:

- зона отпарки закоксованного катализатора (стриппер);
- зона реакции и первичного отделения продуктов от катализатора;
- зона вывода газопаровой продуктовой смеси.

Важное значение имеет работа отпарной зоны, предназначенной для удаления с помощью водяного пара увлеченных углеводородных паров. Катализатор опускается в стриппер через несколько решеток. Пар подается под нижнюю решетку с расходом 1,5-3,0 кг на тонну циркулирующего катализатора. Этого количества пара обычно бывает достаточно для удаления всех унесенных углеводородов. Плохое отпаривание катализатора приводит к увеличению потерь сырья и продуктов, повышению выхода кокса и содержанию в нем водорода. Установлено, что при увеличении концентрации водорода в коксе с 5 до 10% мас. расход воздуха, необходимый для его выжигания возрастает с 12,63 до 13,80 кг на 1 кг. Кроме того, повышенное содержание водорода в коксовых отложениях может привести к местным перегревам катализатора, так как теплота сгорания этих отложений будет выше, чем у "сухого" кокса.

Неблагоприятный режим отпаривания может увеличить закоксованность катализатора в самой отпарной секции за счет углубления реакций уплотнения в десорбируемом слое. Установлено, что основная масса паров, увлеченных катализатором, приходится на свободный объем между его зернами, а доля продуктов уплотнения, адсорбированных в порах и выжигаемых с поверхности, в 10-15 раз меньше. Отсюда следует вывод, что *плотность слоя катализатора в отпарной секции (стриппере) должна быть максимальной.*

Зона реакции и первичного отделения продуктов от катализатора может быть разделена на две подзоны, что вытекает из ее названия. Как было отмечено выше, реакции каталитического крекинга протекают в весьма короткий промежуток времени. Этому способствует специальное устройство ввода сырья, позволяющее разделить большой поток, предварительно смешанный с водяным паром, на 16 меньших. Другими словами, оно позволяет тонко диспергировать сырье и в результате значительно облегчить его испарение. Сопла для подачи сырья сверху защищены металлической пластиной, предохраняющей от абразивного действия стекающего катализатора.

Практически сразу после встречи с распыленным сырьем катализатор подхватывается парогазовым продуктовым потоком и выносится в райзер. Райзер представляет собой специальную конструкцию, нижняя конусная часть которой полностью перекрывает сечение реактора и служит для сбора и упорядочения движения парогазового потока. В цилиндрическом (разгонном) участке поток увеличивает скорость (за счет уменьшения диаметра) почти в 2,5 раза и попадает в вихревой сепаратор. Принцип действия вихревой системы разделения показан на рис.3.19.

Катализатор отбрасывается к стенкам сепаратора по принципу центрифуги, завихряется и стекает вниз по спирали вдоль стенок корпуса в накопительное пространство, образуемое конусной частью райзера и корпусом реактора. Оттуда он по семи перепускным трубам поступает в зону отпарки. Вихревая система является первой стадией разделения твердой и паровой фаз. Выходящие из сепаратора пары уносят некоторое количество частиц катализатора. Поэтому парогазовая продуктовая смесь направляется в 5 параллельно работающих циклонов диаметром 1,8 м каждый. В них происходит

окончательная очистка продуктов реакции от катализатора (остается незначительная часть катализаторной пыли), который из циклонов также стекает в стриппер реактора.

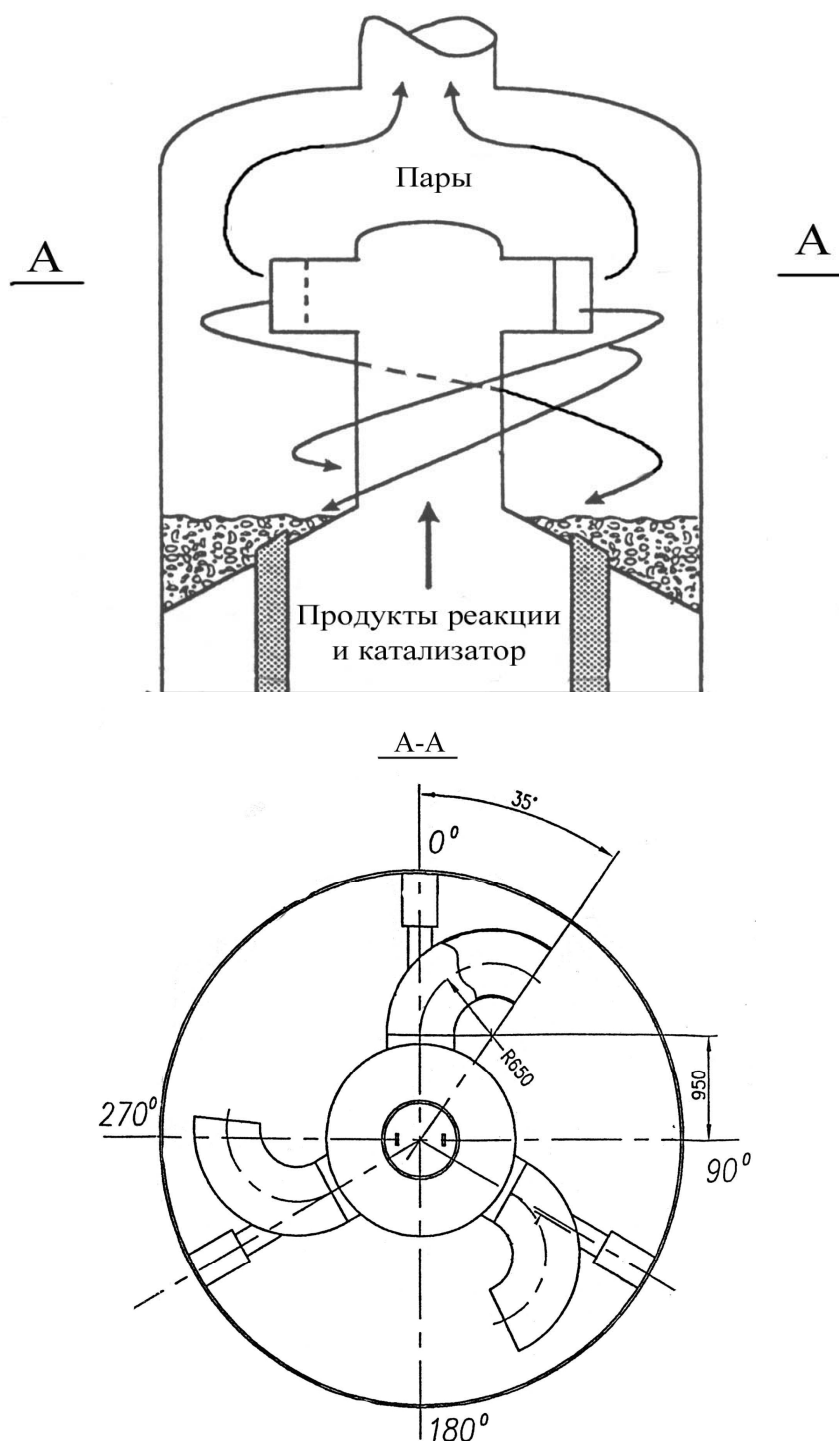


Рисунок 3.19 – Система вихревого разделения продуктов реакции и катализатора

Регенератор. Регенератор конструктивно напоминает реактор, т.е. это такой же вертикальный цилиндрический аппарат с переменным диаметром, однако он больше по объему, т.к. при сгорании кокса образуются довольно

большое количество дымовых газов, значительно превышающее объем паров в реакторе. Кроме того, в нем устанавливаются внутренние циклоны, для размещения которых требуется пространство. Огнеупорный слой футеровки накладывается поверх специальной формы якорных болтов. В зависимости от среды выполняются различные уклоны и глубина ее наложения. Специальный слой, устойчивый к истиранию, толщиной 19 мм накладывается в зонах высокой эрозии, таких как: циклоны, устройства распределения воздуха и задвижки катализатора. Высота аппарата 44,7 м, высота постаментов 12,5 м. Общий вид регенератора приведен на рис.3.18.

Регенератор разделен на две секции. В нижней, называемой *камерой сгорания*, происходит выжиг кокса с отработанного катализатора, поступающего из реактора, который смешивается предварительно с воздухом от главной воздуходувки во внешнем райзере смешения. Смесь поступает через главный коллектор-распределитель, обеспечивающий равномерное ее распределение по объему, в камеру сгорания, где процесс выжига кокса происходит в кипящем слое. Кокс достаточно полно выгорает за 5-7 мин., при этом удельный коксосодем может колебаться в широких пределах – от 20 до 45 кг в час на 1 т катализатора.

Верхняя секция или *верхний регенератор* создает необходимый объем для отделения регенерированного катализатора от дымовых газов и обеспечивает уравнивание в системе его циркуляции. Кроме того, здесь размещены 10 двухступенчатых циклонов диаметром 1,38 м, которые подвешены на металлических штангах к крышке регенератора и дополнительно укреплены между собой и стенкой корпуса.

Регенерированный катализатор потоком дымовых газов транспортируется по райзеру в Т-образный разделитель, являющийся его верхней частью. Отделенное здесь основное количество катализатора ссыпается в пространство между стенкой регенератора и райзером, образуя слой, уровень которого регулируется. Сюда же добавляется свежий или равновесный катализатор. Из этого слоя регенерированный катализатор стекает через задвижки в реактор, а также осуществляется его циркуляция в камеру сгорания.

Дело в том, что отработанный катализатор поступает в регенератор с температурой 495-530°C. Эта температура является недостаточно высокой для полного выжига кокса в аппарате большого размера. Поэтому горячий катализатор из верхней секции в количестве приблизительно равном расходу отработанного катализатора постоянно циркулирует в камеру сгорания, что повышает эффективность процесса сгорания кокса. Регулированием расхода горячего регенерированного катализатора можно управлять следующими процессами в камере сгорания: температурой смешения перед сжиганием, плотностью слоя катализатора, а также временем выгорания кокса. Это, в конечном счете, позволяет оптимизировать в целом процесс регенерации катализатора.

Дымовые газы, выходящие из Т-образного разделителя увлекают с собой некоторое количество наиболее мелких частиц катализатора. Унесенная твердая фаза отделяется в 10 параллельно работающих двухступенчатых ци-

клонах и стекает из них в слой регенерированного катализатора. Освобожденные от твердых частиц дымовые газы из каждого циклона собираются в сборной камере, называемой *пленумом*, и выводятся из регенератора на очистку и использования их теплоты.

Главная фракционирующая колонна. Главная фракционирующая колонна предназначена для разделения сложной парогазовой продуктовой смеси, выходящей из реактора. Колонна представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 6,1 м и высотой 40,8 м, разделенный на две секции:

- верхнюю, где происходит собственно ректификация, оборудованную 25-ю тарелками "KOCH-GLITSCH";
- нижнюю, представляющую конденсатор смешения, где установлены поочередно 6 дисковых и кольцевых тарелок, рассчитанных на высокоскоростные потоки паров и жидкости.

Рабочая температура по высоте колонны изменяется от максимальной внизу (365-370°C) до минимальной вверху (139°C), избыточное давление в тех же точках соответственно составляет 126,6 и 91,2 кПа (1,25 и 0,91 ати).

Главная колонна устанавливается на поверхности "*стола*", в отличие от монтажа на юбке, характерного для большинства колонн. Такой способ размещения аппарата упрощает обслуживание линий кубового продукта, которые подвержены закупорке частицами кокса и катализатора. Индивидуальные линии питания каждого насоса позволяют продолжать работу по одной линии, в то время как другая очищается. Следует добавить, что каждый клапан в контуре кубового продукта должен быть установлен при поднятом штоке для того, чтобы катализатор не попадал в крышку. Если компоновка установки не позволяет установить шток прямо вверх, он должен быть расположен в максимально возможное вертикальное положение. Верхняя секция колоны подобна любому другому ректификационному аппарату. Верхний продукт колонны конденсируется в воздушных и водяных холодильниках. Вода из секции газотракционирования промывает аммиак и ряд других солей из последней группы конденсаторов. Кислая вода отделяется в емкости орошения и направляется либо на отпарку, либо в линию подачи в реактор регенерированного катализатора.

Получаемые в качестве продуктов фракции (легкий газойль, кубовый продукт) выводятся из колонны через соответствующие стриппинги. Стриппинг легкого газойля – это вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 1,1 м и высотой 8,5 м, снабженный шестью тарелками "KOCH-GLITSCH". Стриппинг кубового продукта аналогичен предыдущему, но меньшей высоты – 6,2 м. Оба аппарата выполнены из низколегированной стали О9Г2С, однако стриппинг кубового продукта, как работающий в более тяжелых условиях, дополнительно плакирован хромистой сталью 08Х13. Материал тарелок идентичен применяемому в главной колонне.

Главная воздуходувка. Воздуходувка требуется для подачи необходимого количества воздуха на выжиг всего кокса из катализатора. В зависимости от режима работы и других факторов, таких как качество сырья, потреб-

ное количество воздуха составляет от 10 до 14,5 кг воздуха на 1 кг кокса. Это равносильно 330-500 нм³ воздуха на кубический метр сырья. Производительность воздуходувки установки MSCC составляет 186461 нм³/час, давление всасывания атмосферное, давление нагнетания – 336 кПа (3,32 ат). На первых установках FCC для подачи воздуха использовались поршневые компрессоры. Эти машины уступили место вначале центробежным компрессорам, а в настоящее время используются осевые нагнетатели, которые более эффективны. При большей мощности, они имеют меньший размер и легче, чем центробежные того же размера.

Осевые нагнетатели используют вращающиеся лопасти для перемещения воздуха. Воздух течет через машину по прямой линии, при этом каждая ступень добавляет энергию давления, как лопасть воздушного винта. Расход через нагнетатель регулируется лопатками статора на первых нескольких ступенях машины. Лопатки статора направляют поток воздуха на траекторию вращающихся лопастей. По мере того, как угол отклонения делается острее, через нагнетатель прокачивается большее количество воздуха. Воздуходувка оборудована принудительной системой смазки для отбора теплоты от вращающихся частей. Предусмотренный замер температуры и вибрации используется для контроля за показателями работы оборудования. На сбросе воздуходувки устанавливается обратный клапан поворотного типа. Он предупреждает обратный поток воздуха или катализатора, который может вызвать серьезные повреждения нагнетателя. При потере давления, псевдоожиженный катализатор легко течет обратно через воздуходувку. Если нагнетатель начинает давать пиковые значения, необходимо изолировать от него регенератор.

Циклоны. Дымовые газы и продукты реакции покидающие слой катализатора, уносят с собой мельчайшие его частицы. Часть их осаждается обратно на слой, другие улетают выше. Измерения количества унесенных частиц, сделанные с увеличением высоты замера над слоем, показали постепенное снижение количества собранной пыли. В определенной точке над слоем массу собранных частиц практически невозможно измерить. Высота, на которой скорость газа оказывается достаточной для уноса этой пыли из регенератора, называется *высотой свободной транспортировки*.

Циклоны, устанавливаемые в установках MSCC, используют довольно простой принцип отбора большей части частиц. Газ, несущий катализатор, входит в цилиндр через отверстие, расположенное по касательной к диаметру циклона. Катализатор в 500-1000 раз тяжелее газа и испытывает на себе силы в несколько сотен раз большие чем гравитация при завихрении газа внутри циклона. Более крупные частицы уносятся силами инерции, которые имеют тенденцию поддерживать частицы в прямолинейном движении и центробежными силами, которые выбрасывают частицы из потока, что приводит к их столкновению со стенкой. Столкновения замедляют скорость движения частиц, заставляя их опускаться вниз. Этому способствует направленное в ту же сторону движение газа перед тем, как он поднимается вверх в выпускную трубу. Силы вязкостного сопротивления газа также способствуют уносу частиц катализатора. Только самые маленькие частицы являются настолько лег-

кими, что остаются с газом, поскольку действующие на них инерционные и центробежные силы невелики. Процесс циклонного разделения высоко эрозивный. Для защиты циклонов вся их внутренняя поверхность облицовывается 19 мм устойчивой к истиранию футеровкой, армированной сеткой с шестиугольными отверстиями.

Катализатор, который начал выпадать из газа, устойчиво завихряется вниз под действием гравитационных и центробежных сил. Камера, расположенная ниже входа в циклон, сужается книзу и удерживает катализатор у стенки, вдали от более чистой зоны в центре конуса (где газ отделяется и поднимается вверх).

Бункеры хранения катализатора. Установка MSCC имеет два бункера хранения катализатора, один из них предназначен для свежего (диаметр 3,6 м, высота 28,84 м), другой – для равновесного (диаметр 7,4 м, высота 20,58 м).

Во время нормальной работы активность катализатора должна поддерживаться на уровне, соответствующем желаемому режиму работы. Для достижения требуемой активности катализатора система его циркуляции подпитывается непрерывно. Линия движения катализатора в верхнем регенераторе обычно используется для удаления катализатора во время работы и остановок. Для загрузки катализатора во время пуска используется отдельная линия. Для постоянной загрузки катализатора в верхний регенератор во время нормальной работы используется линия меньшего диаметра. Для повышения давления в бункерах можно использовать воздух от главной воздуходувки, так как он горячий и сухой. Однако для полного набора давления в бункерах обычно этого недостаточно, поэтому необходимо использовать технологический воздух. Технологический воздух должен быть полностью обезвожен, чтобы предотвратить образование катализаторной грязи. Бункеры катализатора выполнены из углеродистой стали и имеют конструкцию, рассчитанную на использование вакуума. Линии катализатора обычно выполняются из углеродистой стали. Линия удаления катализатора из регенератора должна быть изготовлена из хромомолибденовой стали. Линии загрузки часто продуваются воздухом для облегчения движения катализатора и предотвращения их закупорки. Во время загрузки и разгрузки эти линии воздушных продувок слегка открыты. На участках, доступных персоналу, линии выгрузки катализатора должны быть изолированы в целях безопасности, однако обязательно иметь возможность охлаждаться за счет теплообмена с окружающей средой с тем, чтобы температурные пределы для металла не превышались при выгрузке горячего катализатора. Штоки и седла клапанов на линиях загрузки имеют воздушную продувку, чтобы сохранить эти участки свободными от частиц катализатора и обеспечить их безотказную работу.

Специальные задвижки на катализаторопроводах. Для регулирования расхода катализатора используются задвижки запорного типа, приводимые в действие гидравлическим цилиндром. Для предупреждения эрозии запорная плита задвижки покрыта огнеупорным слоем, устойчивым к истиранию, который нанесен поверх анкерно закрепленной сетки с шестиугольными

ми отверстиями из нержавеющей стали. На других частях задвижки, подверженных воздействию потока катализатора, использовано покрытие из твердых сплавов. Зазоры между опорными направляющими по бокам задвижки и запорной плитой определяются и устанавливаются изготовителем. Поскольку вся система при нагревании расширяется, эти зазоры должны быть проверены, чтобы избежать изгиба или залипания. Для некоторых специальных задвижек предусмотрена продувка паром, которая должна использоваться один или два раза за смену для поддержания направляющих чистыми от катализатора. В ряде случаев используется непрерывная продувка, но ее расход должен быть ограниченным, чтобы не вызвать эрозию направляющих. Иногда для сохранения штока задвижки свободным от катализатора используется продувка паром, регулируемая ограничительной диафрагмой. Новые специальные задвижки сконструированы таким образом, что продувка не требуется.

В качестве привода специальной задвижки используется гидравлический масляный цилиндр, причем на каждую задвижку приходится индивидуальный источник гидравлической энергии. Это обеспечивает независимое действие задвижки и устранение всей соединительной обвязки. Давление в системе поддерживает постоянно работающий насос переменной производительности. Гидравлическое масло из насоса течет через группу фильтров в аккумуляторы и исполнительное устройство, которое управляется электрически и направляет масло в один из концов цилиндра, вынуждая задвижку принять требуемое положение. Аккумулятор обеспечивает быстрое срабатывание нужной задвижки. Если аккумулятор оказывается истощенным, электродвигатель насоса может сам подавать энергию на движение задвижки на 10% от ее хода каждые 10 секунд. В аварийной ситуации специальная задвижка способна закрываться из открытого положения менее чем за 2 секунды.

Теплообменное оборудование. Теплообменники и водяные холодильники, установленные в секции 2000 установки MSCC, конструктивно представляют собой аппараты с плавающей головкой, выполненные из низколегированной или углеродистой стали. В воздушных холодильниках верхнего продукта главной фракционирующей колонны предусмотрена секция подогрева на случай замерзания воды (конденсата водяного пара) в зимних условиях.

КОНТАКТНАЯ ОЧИСТКА НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ (ПРОЦЕСС ART)

Процесс ART – это процесс *термоадсорбционной переработки нефтяных остатков* – мазута, гудрона или их смесей. Специалисты фирмы "Келлог" называют процесс ART революционным, т.к. он является самым эффективным и экономичным способом на сегодняшний день облагораживания остатков нефти. Информацию о нем можно найти в работах [14-16].

По аппаратурному оформлению процесс ART аналогичен каталитическому крекингу с лифт реактором и в «псевдокипящем» слое катализатора. В

качестве которого используется малоактивный алюмосиликатный катализатор.

Благодаря протеканию крекинга углеводородов и удалению в процессе ART тяжелых металлов и асфальтенов из сырья, происходит образование светлых нефтепродуктов (газ, бензин, фракция дизельного топлива) и облагораживание тяжелого остатка, в результате чего он может подвергаться переработке на установках гидрокрекинга и каталитического крекинга.

При расчете материального баланса установки ART можно применять сведения из литературных источников [15, 16] и нижеприведенные уравнения.

Выходы продуктов в процессе ART:

выход сероводорода, % мас. – $H_2S = 0,12 \cdot SC$;

выход сухого газа (C_1 - C_2), % мас. – $GC = 0,44 \cdot [6,4 + (0,982 - PC) \cdot 11,8]$;

выход сжиженного газа (C_3 - C_4), % мас. – $GPL = 0,56 \cdot [6,4 + (0,982 - PC) \cdot 11,8]$;

выход бензина (нк-180°C), % мас. – $GB = 100 - GC - GPL - LGO - HGO - K$;

выход легкого газойля (180-360°C), % мас. – $LGO = 0,23 \cdot [70 + (0,982 - PC) \cdot 11,4]$;

выход тяжелого газойля (>360°C), % мас. – $HGO = 0,786 \cdot [70 - (0,982 - PC) \cdot 11,4]$;

выход кокса (сжигаемый), % мас. – $K = 0,8 \cdot KK$,

где SC – содержание серы в сырье, % мас.;

PC – относительная плотность сырья при 20°C;

KK – коксуемость сырья, % мас.

Содержание серы в полученных продуктах процесса ART составляет:

в бензине, % мас. – $SB \approx 0,1 \cdot SC$

в легком газойле, % мас. – $SLG \approx 0,3 \cdot SC$

в тяжелом газойле, % мас. – $SHG \approx SC$

Рекомендуемая литература для изучения темы «Термокаталитические процессы в нефтепереработке»

1. Хаджиев С.Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
2. Handbook of petroleum refining processes. /Meyers R.A., editor in chief. – 2nd ed., Boston (USA), 1996
3. Радченко Е.Д. и др. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. – М.: Химия, 1987.- 223 с.
4. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д. Алиев Р.Р. Катализаторы процессов глубокой переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 272 с.
5. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
6. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2.– М.: Химия, 1980. – 328 с.

7. Войцеховский Б.В., Корма А. Каталитический крекинг. Катализаторы, химия, кинетика. Пер. с англ./ Под ред. Н.С. Печуро. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
8. Коган Ю.С., Конь М.Я. Переработка остаточного сырья на установках каталитического крекинга за рубежом. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, Сер. переработка нефти, 1988. – 75с.
9. Капустин В.М., Сюняев З.И. Дисперсные состояния в каталитических системах нефтепереработки. – М.: Химия, 1992. – 160 с.
10. Абросимов А.А. Экологические аспекты производства и применения нефтепродуктов. – М.: «БАРС», 1999. – 732 с.
11. Материалы 1 й Российской конференции по переработке нефти. Москва, сентябрь 2001.
12. Материалы 2 й Российской конференции по переработке нефти. Москва, сентябрь 2002.
13. Бобков А.С., Блинов А.А. и др. Охрана труда и экологическая безопасность в химической промышленности. – М.: Химия, 1998. – 399 с.
14. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 383 с.
15. Левинтер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработки нефти. – М.: Химия, 1992.
16. Проспект фирмы "Келлог" по процессу ART. Перевод №5, ВНИИ НП, Москва, 1985.
17. Справочник нефтепереработчика. Под ред. Ластовкина Г.А. – Л.: Химия, 1986.
18. Batslev A. Mozyr Oil Refinery "Experience with IFP Dualformer" 1st European catalyst technology conference. 2000.
19. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа. – Под ред. Б.Н.Бондаренко. – М.: Химия, 1983.
20. Танатаров М.А. и др. Технологические расчеты установок переработки нефти. – М.: Химия, 1987. – 352 с.
21. Сарданашвили А.Г., Львова А.П. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
22. Гуреев А.А. и др. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1986. – 240 с.
23. Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. – Минск.: Выш. шк., 1989.
24. Корж А.Ф. Технологический расчет лифт-реактора установки каталитического крекинга с применением ЭВМ. – Мет. указ. для курсового и дипломного проектирования по курсу "Технология переработки нефти и газа" для студентов спец. 2504. – Новополюцк, ПГУ, 1994.
25. Скобло А.И. и др. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1982.
26. Кузнецов А.А. и др. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Химия, 1974.

27. Эмирджанов Р.Т., Демберанский Р.А. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии. – М.: Химия, 1989.
28. Ткачев С.М. Тенденции развития процесса каталитического крекинга. Учебно-методическое пособие для студентов спец. 2504. – Новополоцк, НПИ, 1992.
29. Карпатовский И.П. Охрана природы. Справочник для работников нефтепереработки. – М.: Химия, 1980.
30. Manual SSCC фирмы UOP

4. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Гидрогенизационные процессы относятся как и рассмотренный ранее каталитический крекинг к каталитическим процессам. Однако их отличительной особенностью является осуществление каталитических превращений в присутствии водорода или водородсодержащего газа.

К гидрогенизационным обычно относят следующие процессы: гидрокрекинг, гидрирование, гидродеароматизацию, гидродепарафинизацию и гидроочистку нефтяных фракций. Риформинг и изомеризацию бензиновых фракций, как правило, рассматривают отдельно, так как они имеют существенные отличия от процессов, перечисленных ранее.

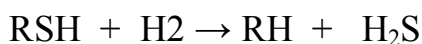
Четкой границы между гидрогенизационными процессами провести нельзя вследствие протекания не одной, а целой группы реакций. Для каждого процесса путем изменения природы сырья, технологических условий и катализатора обеспечивают предпочтительное протекание той или иной группы реакций. Поэтому очень часто для обозначения процесса вводят такие названия как гидрооблагораживание, гидроконверсия и т.п.

К примеру, чем отличается процесс легкого гидрокрекинга вакуумного газойля от глубокой гидроочистки дизельного топлива. Только глубиной превращения сырья, которая достигается изменением состава катализатора и некоторым ужесточением технологического режима.

Основные реакции, протекающие в гидрогенизационных процессах.

Гидроочистка. Реакции сернистых соединений. В зависимости от строения сернистых соединений меркаптаны, сульфиды алициклического или циклического строения, дисульфиды и простые тиофены при гидроочистке превращаются в парафиновые или ароматические углеводороды с выделением сероводорода,

Меркаптаны:

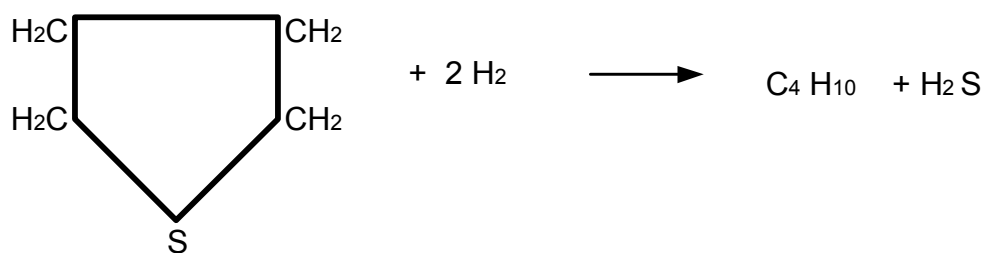


Сульфиды:

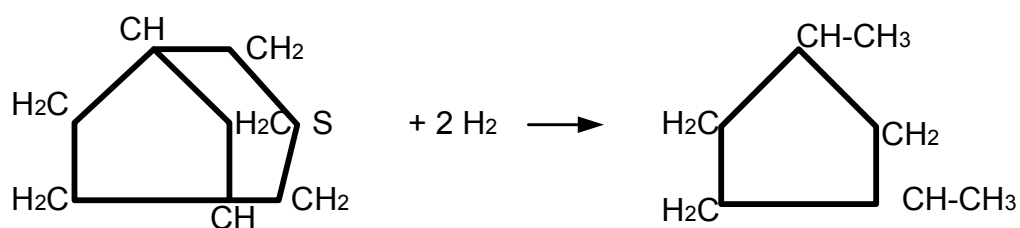
Ациклические:



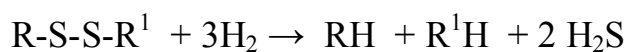
Моноциклические:



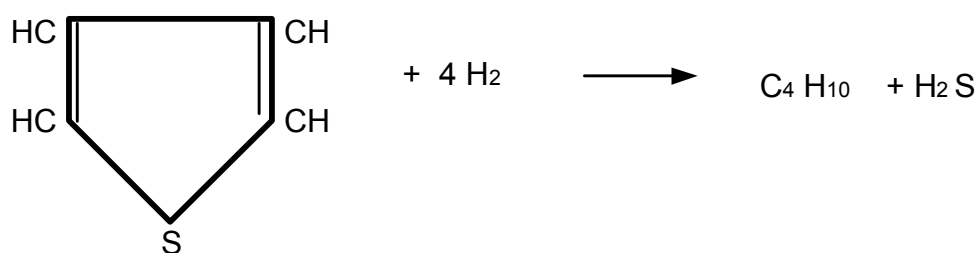
Бициклические :



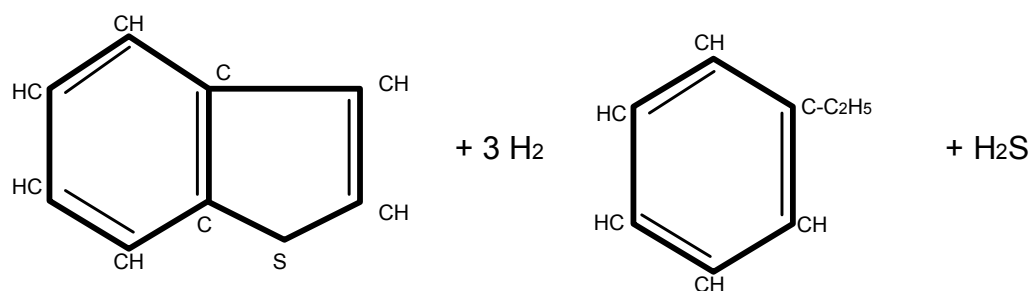
Дисульфиды:



Тиофены :



Бензтиофены

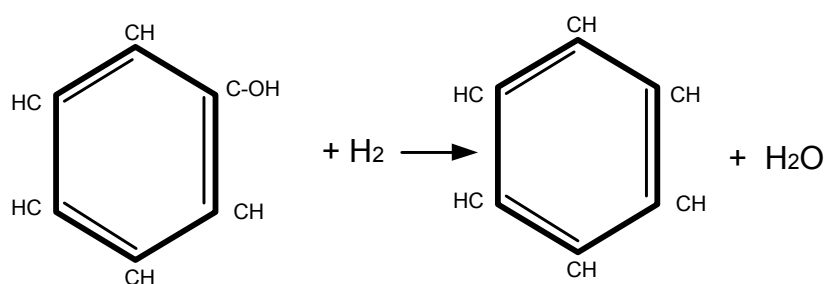


Из всех сернистых соединений легче всего гидрируются меркаптаны, сульфиды, а труднее всего – тиофены.

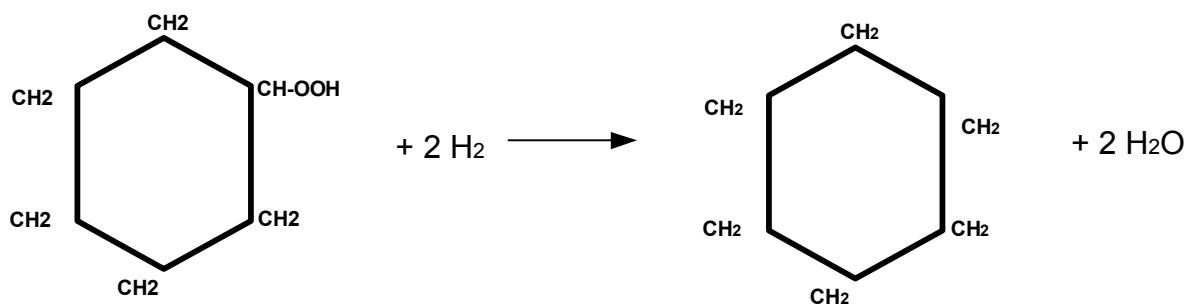
При одних и тех же условиях первые гидрируются на 95 %, а тиофены – на 40-50%. Скорость гидрообессеривания уменьшается с увеличением молекулярного веса нефтяных фракций. Легкие прямогонные фракции – бензин, керосин очищаются значительно легче, чем фракции дизельного топлива с более высоким молекулярным весом и содержанием сернистых соединений, близких к тиофену.

Реакции кислородных и азотистых соединений

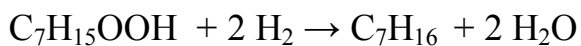
Фенол:



Гидроперекись циклогексана

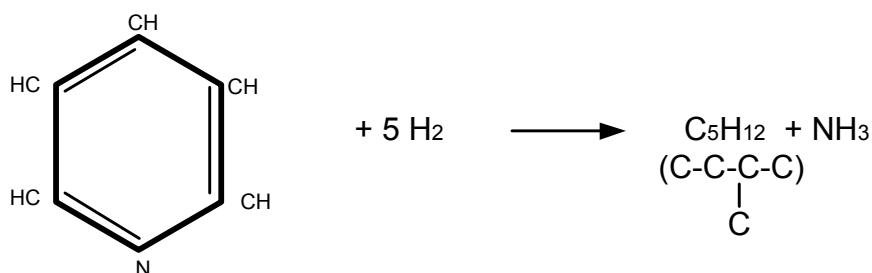


Гидроперекись гептана:

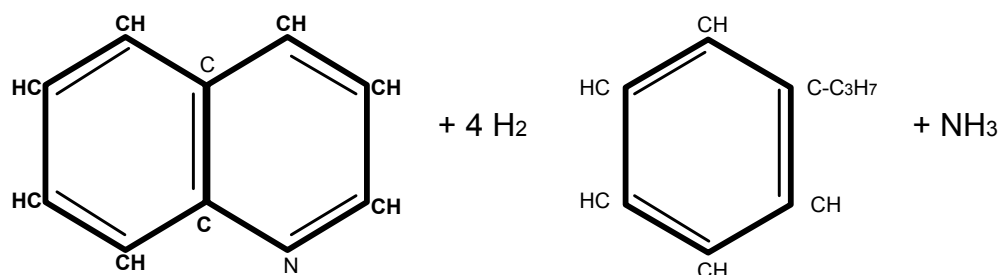


Азотсодержащие соединения

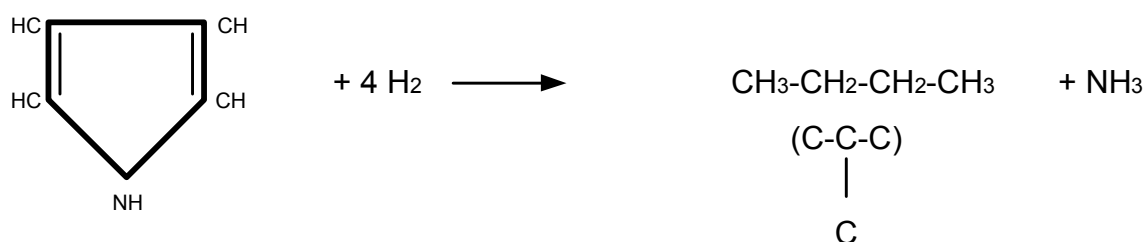
Пиридин



Хинолин:



Пиррол:



При одинаковом строении устойчивость относительно гидрирования возрастает в ряду соединений: сероорганические < кислородорганические < азоторганические.

В связи с высокой устойчивостью азоторганических соединений азот удаляется при гидроочистке с большим трудом. Соединения, содержащие азот в циклических структурах, гидрируются значительно труднее, чем содержащиеся в аминогруппах.

В процессе гидроочистки в значительной степени разрушаются металлоорганические соединения. Выделяющиеся при этом металлы отлагаются на катализаторе.

Ванадий удаляется на 98÷100%, никель - 93÷96%.

Реакции углеводородов. В процессе гидроочистки одновременно с реакциями сернистых, азотистых и кислородных соединений протекают многочисленные реакции углеводородов:

- изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов;

- насыщение непредельных углеводородов;
- гидрокрекинг;
- гидрирование ароматических углеводородов и другие.

Изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов происходит при любых условиях обессеривания.

Интенсивность гидрокрекинга усиливается с повышением температуры и давления. При более высоких температурах и низких давлениях происходит частичное дегидрирование нафтеновых и дегидроциклизация парафиновых углеводородов. В некоторых случаях гидрогенизационного обессеривания эти реакции могут служить источником получения водорода для реакции собственного обессеривания, т.е. обеспечивают протекание процесса автогидроочистки.

В процессе гидрирования наиболее стойкими являются ароматические углеводороды. Моноциклические (бензол и его гомологи) в заметном количестве гидрируются только при высоком парциальном давлении водорода (200 кг/см^2 и выше).

Гидрирование ароматических углеводородов с конденсированными кольцами протекает легче и может происходить в условиях процесса гидроочистки. При температуре $350 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит практически полное гидрирование непредельных соединений при сравнительно низком парциальном давлении водорода.

Для процесса гидрокрекинга характерны более высокие давления и температуры. При этом происходит одновременно расщепление и гидрирование компонентов сырья. Отличительная черта гидрокрекинга – получение продуктов значительно меньшей молекулярной массы, чем исходное сырье. С этой точки зрения процесс гидрокрекинга имеет много общего с процессом каталитического крекинга, но его основное отличие – присутствие водорода, тормозящее реакции, протекающие по цепному механизму. В результате в продуктах гидрокрекинга практически отсутствуют или содержатся в небольших количествах низшие углеводороды – метан и этан. Гидрокрекингу присущи также все основные реакции процесса гидроочистки.

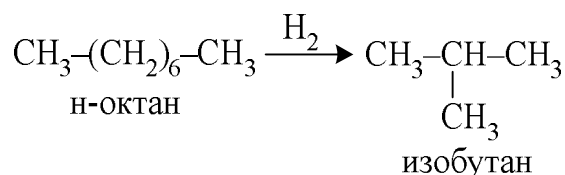
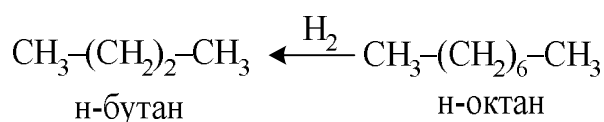
Важнейшими реакциями гидрокрекинга являются:

- разрыв и насыщение (гидрогенолиз) парафиновых углеводородов по связи C-C;
- гидрирование присутствующих в сырье олефинов и других непредельных соединений;
- гидродеалкилирование и изомеризация;
- гидрирование моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов;
- разрыв и насыщение кислородных, сернистых и азотистых соединений по связям C-O, C-S и C-N;
- разложение металлоорганических соединений;

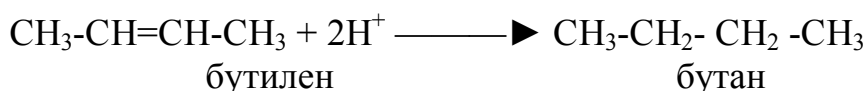
- полимеризация и коксообразование на поверхности и в объеме катализатора.

Превалирующей является реакция гидрогенолиза по связи С-С. Ниже приведены основные реакции, которым подвергаются различные классы углеводородов и неуглеводородных соединений.

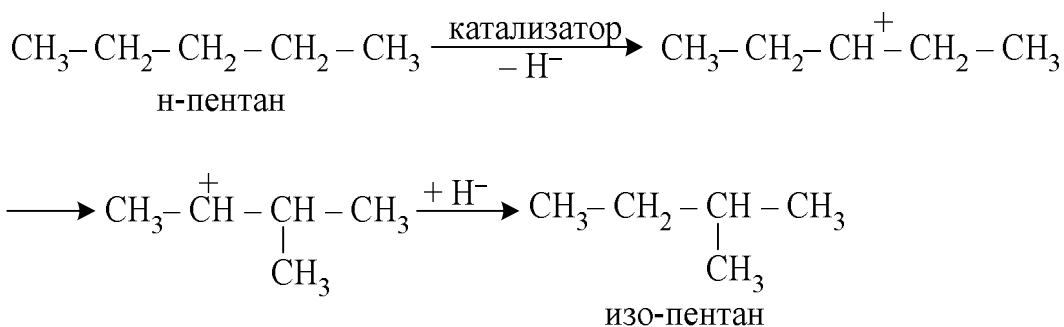
Нормальные парафиновые углеводороды претерпевают расщепление и изомеризацию. Реакциям расщепления способствуют температура процесса и характер основы катализатора. Реакции расщепления идут на поверхности и в объеме катализатора. Разрыв по связи С-С происходит в основном посередине молекулы или ближе к середине, в результате чего в продуктах гидрокрекинга содержание углеводородов C_1 и C_2 (метан, этан) невелико, – превалируют соединения C_3 , C_4 и более тяжелые.



Олефиновые углеводороды, присутствующие в сырье и образующиеся в результате разложения, насыщаются водородом, молекулы которого активируются на поверхности катализатора, превращаясь в протон H^+ .



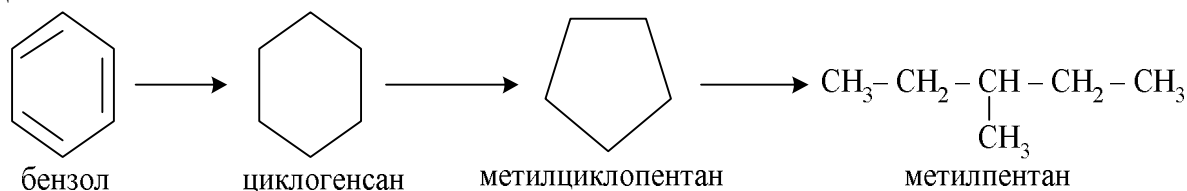
Ароматические углеводороды при гидрокрекинге парафинов и олефинов не образуются, поскольку реакции конденсации и циклизации в среде водорода под давлением и в присутствии гидрирующих катализаторов подавляются. Все основные реакции гидрокрекинга проходят через образование карбоний-иона – промежуточного углеводородного соединения, обладающего зарядом:



Олефиновые углеводороды изомеризуются легче, чем парафиновые, и обычно изомеризация парафиновых углеводородов проходит через стадию образования олефинов. Непосредственная изомеризация парафиновых углеводородов возможна только в присутствии активных изомеризующих катализаторов, например катализаторов на цеолитной основе.

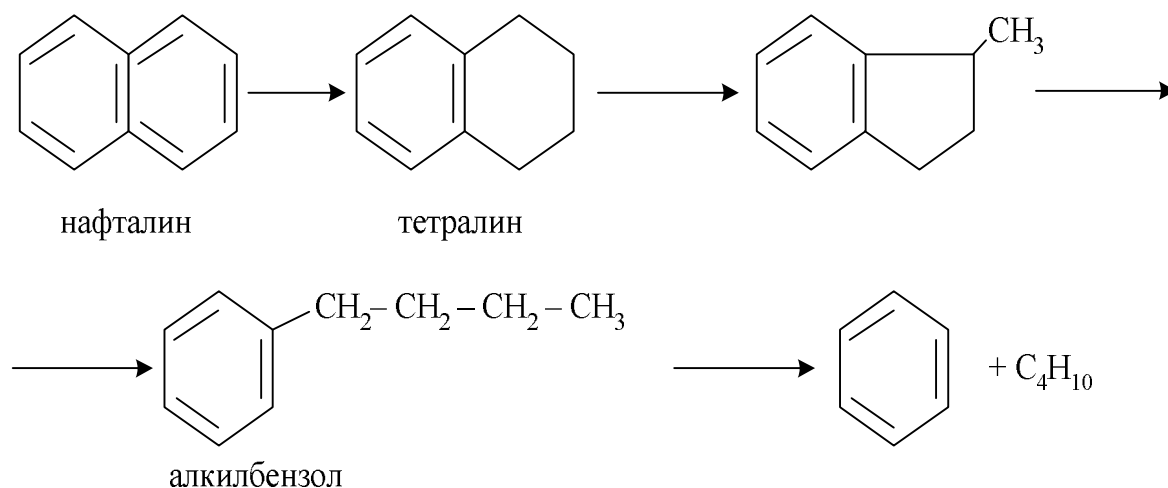
Моноциклические алкилароматические углеводороды в условиях гидрокрекинга при невысоком давлении до 10 МПа легко отщепляют длинные боковые цепи. Если гидрокрекинг проводят на катализаторе с изомеризующей активностью, одновременно с отщеплением боковых цепей происходит их изомеризация. Короткие боковые цепи более устойчивы. Для отрыва этильных и метильных групп необходимы температуры выше 450°C.

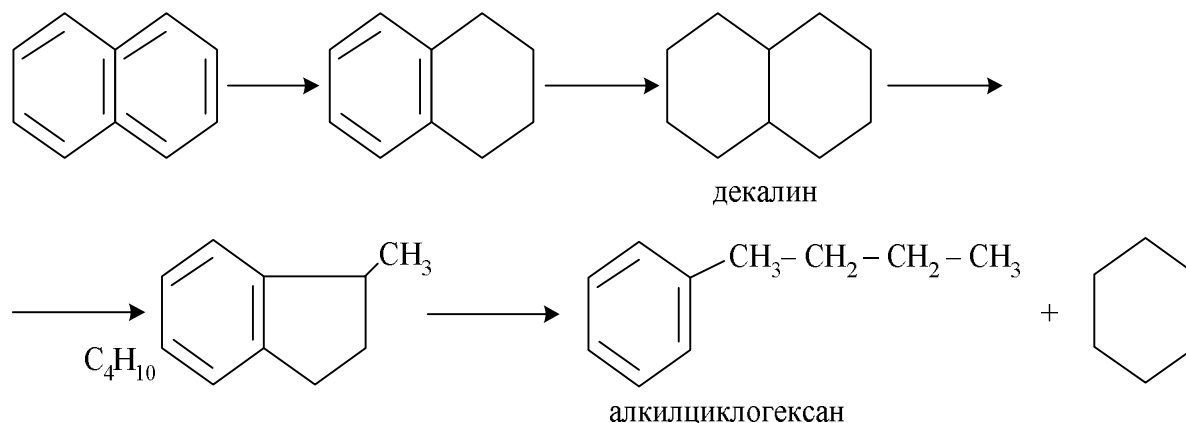
Если гидрокрекинг проводят при давлении 10-15 МПа, наряду с отрывом боковых цепей возможно гидрирование ароматических колец. Ниже приведена схема гидрирования бензольного кольца и последующего разрыва цикла:



Образующиеся изогексаны могут претерпевать дальнейшие превращения-расщепление и изомеризацию. Повышение температуры гидрокрекинга способствует превращению бензольного кольца в изопарафиновые углеводороды.

Гидрирование бициклических ароматических углеводородов проходит через образование гидроароматических соединений, например тетралина. Дальнейшее превращение тетралина идет двумя путями: через образование алкилбензола и через образование декалина в результате гидрирования второго кольца. В первом случае конечным продуктом превращения является бензол, во втором циклогексан. Схема превращения нафталина:





Гидрирование трициклических и полициклических ароматических углеводородов также протекает через образование гидроароматических углеводородов. Прогидрированные кольца расщепляются и изомеризуются. Конечными продуктами распада являются бензол, циклогексан, их производные и изопарафиновые углеводороды. Би-, три- и полициклические углеводороды подвергаются гидрокрекингу при меньшем давлении, чем бензол. Тетралин и декалин образуются при давлении порядка 7 МПа, гидроантрацены – при 5 МПа. Состав конечных продуктов определяется соотношением скоростей отдельных реакций при заданном режиме гидрокрекинга.

Механизм основных реакций

Механизм реакций гидрогенизационных процессов на бифункциональных катализаторах исследован достаточно глубоко. Большинство исследований было проведено с использованием образцов составов, в основном парафинов, и, в меньшей степени, нафтеновой алкилароматики и полиароматических углеводородов. Были исследованы также пути реакций для преобразования некоторых видов промышленного сырья и составов гетероциклических углеводородов.

Механизм реакций гидрокрекинга - карбоний-ионный, т.е. механизм каталитических реакций крекинга, объединенный с реакциями изомеризации и гидрогенизации. Хотя начальные реакции гидрокрекинга подобны соответствующим при каталитическом крекинге, присутствие избытка водорода и гидрирующего компонента в составе катализатора приводит к продуктам гидрогенизации и препятствует прохождению некоторых вторичных реакций, таких как коксообразование и повторный крекинг.

6.2.1. Гидроконверсия парафинов

Механизм гидропреобразования парафинов на бифункциональных аморфных катализаторах был подробно изучен в 1960-х годах. Был предложен карбоний-ионный механизм, подобный ранее описанному механизму для каталитического крекинга, с дополнительной гидрогенизационной и скелетной изомеризацией.

Гидрокрекинг n-парафинов на бифункциональном катализаторе проходит по следующим стадиям:

1. Адсорбция n-парафинов на металлических центрах
2. Дегидрогенизация с образованием n-олефинов
3. Десорбция с металлических центров и диффузия к кислотным центрам
4. Скелетная изомеризация и/или крекинг олефинов на кислотных центрах через промежуточные карбоний-ионы.
5. Десорбция образовавшихся олефинов с кислотных центров и диффузия к металлическим центрам
6. Гидрирование этих олефинов (n- и изо-) на металлических центрах
7. Десорбция полученных парафинов

Элементарные реакции, соответствующие описанному выше пути реакции показаны в Таблице 6.2. Анализ продукта показал, что всякий раз, когда возможны несколько путей реакции, предпочтительны те, которые ведут к формированию и последующему крекингу третичного карбоний-иона (реакции (d) и (e) в Таблице 6.2) [5]. Реакции гидрирования-дегидрирования и изомеризации являются обратимыми, в то время как реакции крекинга необратимы.

3. Типы изомеризации и механизмов β -разрыва.

Перегруппировка вторичных алкилкарбоний-ионов может вести к другому вторичному карбоний-иону путем смещения (изомеризация типа А), или к третичному алкилкарбоний-иону (ветвление) посредством протонированного циклопропана (РСР) посредник (изомеризация типа В) (Таблица 6.3) [7,30,31]. Скорость изомеризации типа А обычно выше чем типа В.

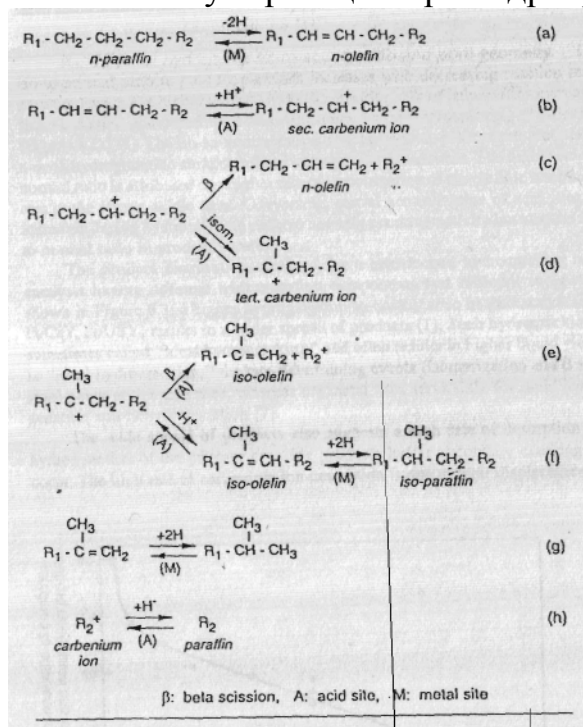
β -разрыв может вести к формированию третичных и вторичных карбоний-ионов, но не к образованию первичных карбоний-ионов. Несколько механизмов β -разрыва были предложены для крекинга разветвленных вторичных и третичных карбоний-ионов (Рисунок 6.1) [6], Тип β -разрыва, при котором третичный карбоний-ион преобразуется в другой третичный карбоний-ион, имеет самую высокую скорость реакции и наиболее вероятен. Скорости реакций уменьшаются в следующем порядке: $A \gg B_1 > B_2 > C$. Нужно обратить внимание на то, что каждый тип реакции требует минимального числа атомов углерода в молекуле и определенный тип ветвления для того, чтобы произойти.

Предложенные механизмы β -разрыва наводят на мысль, что n-парафины сырья гидрокрекинга могут несколько раз изомеризоваться, пока не будет достигнута конфигурация, благоприятная для β -разрыва.

Крекинг изомеров происходит предпочтительно около центра цепи углеводорода, и образования метана или этана практически не наблюдается. Для больших карбоний-ионов наиболее вероятен крекинг по β -разрыву с образованием вторичных и третичных изомеров, чем с образованием неразветвленных осколков [6]. Кроме того, крекинг парафинов с более низкой относительной молекулярной массой посредством β -разрыва менее вероятен, что объясняет их высокие выходы даже при высоких значениях конверсии.

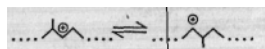
Скорость гидропреобразования индивидуальных парафинов и на аморфных катализаторах [33,34] и на катализаторах на основе цеолита, типа Pt/CaY и Pt/USY [1,5], увеличивается с увеличением длины цепи. Для продукта гидрокрекинга наблюдается высокое отношение изо-парафинов к н-парафинам. Это обусловлено прежде всего изомеризацией вторичных карбоний-ионов в

Типичный путь реакции при гидрокрекинге n-парафинов



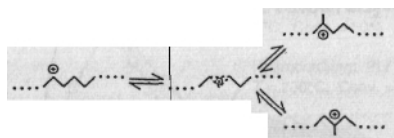
Механизмы скелетной изомеризации

Тип А



вторичн. карбоний-ион
вторичн. карбоний-ион

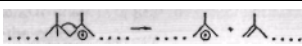
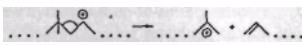
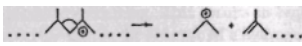
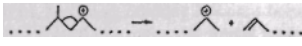
Тип В



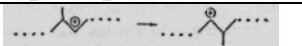
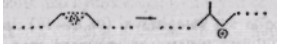
вторичн. карбоний-ион
промежуточный протонированный циклопропан (PCP)
третичн. карбоний-ионы

механизмы β-разрыва

Тип	минимальное число атомов углерода	Карбоний-ионы	Преобразование

A	8	трет. — трет.	
B1	7	вторичн. — трет.	
B2	7	трет. — вторичн.	
C	6	вторичн. — вторичн.	

механизм изомеризации

Тип	минимальное число атомов углерода	Карбоний-ионы	Преобразование
A	6	вторичн. — вторичн.	
B	5	РСР — вторичн.	

Возможная изомеризация и механизмы β -разрыва для преобразования вторичного и третичного карбоний-иона на бифункциональном платиносодержащем катализаторе на основе цеолита [6].

более устойчивые третичные ионы до крекинга и высокой скорости перехода протона к третичному карбоний-иону [3].

б. Влияние отношения гидрирующей и кислотной функций и геометрии пор.

Отношение изо-парафинов к н-парафинам в продуктах увеличивается с уменьшением температуры реакции, потому что с ростом температуры скорость крекинга изо-парафинов увеличивается быстрее чем н-парафинов. Это проиллюстрировано на примере гидрокрекинга н-декана (Рисунок 4.2) [35]. Отношение изо-парафинов к н-парафинам также увеличивается в случае, если катализатор содержит слабый гидрогенизационный компонент и сильный кислотный компонент, что объясняется более высокой скоростью изомеризации промежуточных олефиновых углеводородов на сильных кислотных центрах. И наоборот, частичная нейтрализация кислотных центров аммиаком в течение гидрокрекинга уменьшает не только активность крекинга но и отношение изо-парафинов к н-парафинам в получаемых продуктах.

Распределение продуктов, полученных при гидрокрекинге цетана на катализаторах с различными гидрирующими компонентами и различными основами показаны на Рисунке 4.3: более высокое отношение гидрирующей и кислотной функций катализатора (например Pt/CaY, Pt/USY) приводит к более широкому распределению продуктов [1]. Такой гидрокрекинг иногда называют "идеальным гидрокрекингом" и его результатом часто являются более высокие выходы жидких продуктов. При "идеальном гидрокрекинге" стадии, определяющие скорость реакции, (изомеризация и β -разрыв) происходят на кислотных центрах, тогда как металлические центры служат только для быстрого гидрирования и дегидрирования [7].

Широкое распределение продуктов также предполагает высокую скорость десорбции и гидрирования первичных продуктов крекинга прежде, чем может произойти вторичный крекинг. Высокая скорость десорбции карбоний-иона обусловлена их вытеснением

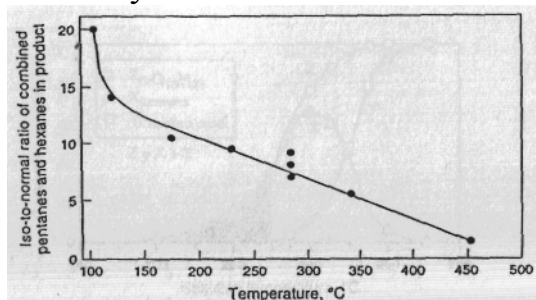
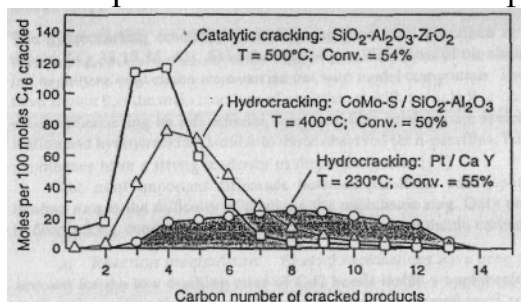


Рисунок 4.1. Влияние температуры реакции на отношение изо-парафинов к н-парафинам в продуктах, полученных при гидрокрекинге n-декана на катализаторе с сильной кислотной функцией [35].



4.2 Распределение углеродного числа при каталитическом крекинге и гидрокрекинге цетана при 50%-ой конверсии [1].

n-олефинами, концентрация которых в устойчивом состоянии выше в присутствии сильного гидрирующего-дегидрирующего компонента (конкурирование сорбции и десорбции) [1]. Таким образом сила гидрирующего-дегидрирующего компонента может влиять на скорость десорбции третичных карбоний-ионов и сказываться на распределении продуктов. Данные на Рисунке 4.3 также показывают, что молекулы с длинной цепью имеют тенденцию крекироваться в центре или около него, потому что в продуктах отсутствуют углеводороды C1 или C2.

На катализаторах же с низкими отношениями силы гидрирующей и кислотной функций (например, Co-Mo-S/SiO₂-Al₂O₃), осколки первичных реакций крекинга остаются адсорбируемыми на кислотных центрах и подвергаются вторичному крекингу. Это приводит к более высоким выходам низкомолекулярных продуктов (C₂-C₆) (Рисунок 4.3).

Гидрокрекинг на катализаторе, состоящем из сильного гидрирующего компонента (например, Pt) и слабого кислотного или нейтрального компонента протекает по механизму гидрогенолиза на металле [1]. Это приводит к высоким выходам C₁ и C₂ углеводородов, n-парафинов и почти отсутствию изо-парафинов.

Используя для исследования n-гептан и катализаторы гидрокрекинга, содержащие различные цеолиты, Гвиснет (Guisnet) и др. [11-13,36] исследовал влияние отношения гидрирующей и кислотной функций и геометрии пор на

активность катализатора и его селективность. Авторы нашли, что для катализаторов PtHY и PtHZSM-5 активность увеличивается с ростом отношения гидрирующей и кислотной функций до достижения определенного уровня. Катализатор Pt,Н-морденит показал увеличение с последующим снижением активности с ростом отношения гидрирующей и кислотной функций. Наблюдаемые различия в активности были приписаны различиям в геометрии пор цеолита: PtHY и PtHZSM-5 имеют трехмерный каркас, который облегчает диффузию молекул сырья и продуктов, в то время как морденит имеет одномерную структуру пор. В мордените, поры могут быть легко заблокированы платиной или коксом, сокращая активность катализатора и ведя к быстрой его дезактивации [37].

Селективность катализатора также определяется отношением гидрирующей и кислотной функций. Отношение изомеризованного n-гептана к крекированному увеличивается с ростом отношения гидрирующей и кислотной функций [36]. Присутствие сильного гидрирующего компонента увеличивает скорость гидрирования изоолефиновых осколков, образованных на кислотных центрах из начальных молекул сырья, что приводит к более высоким выходам изомеризованных продуктов.

При низких температурах и низких уровнях конверсии, преобладает гидроизомеризация n-парафинов. С увеличением температуры, степень гидроизомеризации проходит максимум и начинает уменьшаться, тогда как степень гидрокрекинга растет (Рисунок 4.4) [1]. Уменьшение степени гидроизомеризации при более высоких температурах происходит из-за гидрокрекинга разветвленных изомеров. Судя по этим результатам, можно предположить, что скелетная изомеризация предшествует разрыву С-С связей. Рост длины цепи n-парафина приводит к уменьшению требуемой температуры реакции и для гидроизомеризации и для гидрокрекинга. Число разветвленных изомеров и продуктов крекинга значительно увеличивается с ростом длины цепи.

При высокой жесткости гидрокрекинга, первичные продукты крекинга подвергаются вторичной изомеризации и крекингу. Скорость вторичного гидропреобразования увеличивается с ростом длины цепи фрагмента. Также могут иметь место другие вторичные реакции, такие как диспропорционирование, циклизация и коксообразование .

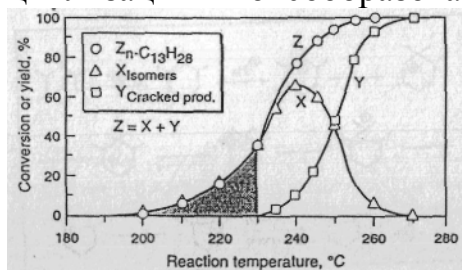


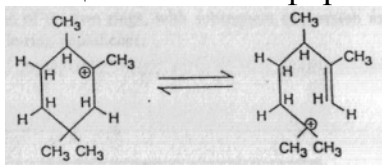
Рисунок 4.3 Влияние температуры реакции на изомеризацию и гидрокрекинг n-C13 на Pt/CaY катализаторе на основе цеолита [1, 31].

Гидропреобразование нафтяных углеводородов

Реакции гидрокрекинга нафтеновых были описаны в многочисленных публикациях [например 3, 17, 38-40]. Как и в случае парафинов, большинство исследований относительно превращений нафтеновых углеводородов было выполнено с использованием образцовых составов. Эти работы показали, что главные реакции нафтеновых с одним пятичленным или шестичленным кольцом на бифункциональных катализаторах гидрокрекинга - это скелетная изомеризация и гидрокрекинг, подобные наблюдаемым для *n*-парафинов. Кроме того, нафтеновые у.в. имеет сильную тенденцию к диспропорционированию [17].

Самое важное различие между парафиновыми и нафтеновыми карбоний-ионами - трудность крекинга нафтенового кольца. Только в жестких условиях гидрокрекинга происходит β -разрыв нафтеновых карбоний-ионов.

Механизмы реакций. Были выдвинуты несколько версий для объяснения низких скоростей крекинга С-С связей нафтенового кольца. Одна из теорий утверждает, что нециклический карбоний-ион, сформированный посредством β -разрыва нафтенового карбоний-иона имеет высокую тенденцию возвратиться к циклической форме [38], например:



Другое объяснение, основанное на химической теории связей, было предложено Брауэром (Brouwer) и Хагавеном (Hogveen) [41]. Согласно этим авторам, низкая скорость β -разрыва нафтеновых карбоний-ионов обусловлена неблагоприятной ориентацией р-орбиталей в положительно заряженном атоме углерода и разрывающейся β -связи. Компланарная ориентация свободной р-орбитали и β -связи, наблюдаемая в парафиновом карбоний-ионе, облегчает β -разрыв. Почти перпендикулярная ориентация р-орбитали и β -связи, существующее в нафтеновых карбоний-ионах, является энергически невыгодной для β -разрыва.

Третье объяснение было выдвинуто Бранденбергом (Brandenberger) и др. [42]. Из экспериментов по раскрытию кольца метил-циклопентана авторы заключили, что имеет место так называемый прямой механизм раскрытия кольца через нестандартные карбоний-ионы. По этому механизму кислый протон непосредственно атакует С-С сигма-связь с образованием пента-ориентированного атома углерода и двухэлектронных, трехцентровых связей (Рисунок 4.5, 1). Карбоний-ион раскрывается, для образования нециклического карбоний-иона (рисунок 4.4, II), который впоследствии стабилизируется по механизму, описанному для парафинов. Данные, полученные другими авторами подтверждают справедливость

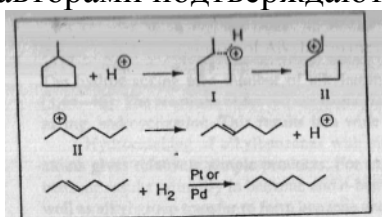


Рисунок 4.4 Механизм прямого открытия кольца метил-циклопентана через нестандартный карбоний-ион [17,42].

этой теории [43]. Позже, Хаг (Haag) и Дессау (Dessau) [32] показали, что при высоких температурах этот механизм справедлив также для крекинга парафинов.

Реакция укорачивания цикла. Реакция укорачивания цикла была открыта в начале 1960-ых годов группой из Шеврона (Chevron) [3 35 38]. Авторы нашли, что алкилированные циклогексаны с общим количеством атомов углерода 10-12, подвергаются гидрокрекингу очень избирательно. Алкилированные группы были отсоединены от нафтенового кольца. Продукты, получающиеся в ходе реакции, - изобутан и циклический углеводород с количеством атомов углерода на четыре меньше, чем исходный нафтеновый углеводород. Продукт содержит очень небольшое количество метана и имеет высокое отношение изо-парафинов к н-парафинам. Предложенный механизм для гидрокрекинга тетраметил-циклогексана показан на Рисунке 4.5 [35].

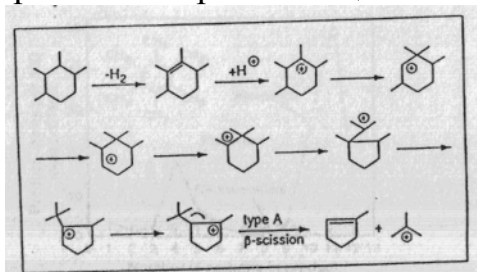


Рисунок 4.5 Механизм реакции укорачивания цикла [17].

Высокая концентрация изобутана и циклических углеводородов в продуктах, наряду с практически отсутствием метана, может быть объяснена если учитывать два основных принципа гидрокрекинга нафтеновых углеводородов: (а) интенсивная скелетная изомеризация, предшествующая β -разрыву и (б) низкая скорость крекинга С-С связей кольца [17]. Из рисунка 4.7 видно, что скелетные преобразования происходят в несколько степеней, пока не будет достигнута конфигурация, благоприятная для β -разрыва типа А связей вне кольца. Это приводит к получению метил-цеклопентена и третичному бутилкатиону, которые стабилизируются также, как и насыщенные углеводороды по обычному бифункциональному механизму. Для нафтеновых у.в. механизм требует как минимум 10 атомов углерода для возможности осуществления β -разрыва типа А (формирование двух третичных осколков; см. Рисунок 4.1) Это объясняет, почему скорость и селективность крекинга значительно уменьшаются (более чем 100 раз), при замене нафтенового углеводорода C_{10} на C_9 . Стабильность кольца наблюдалась также для больших циклов, например для циклододекана [3].

Меньше сведений имеется относительно гидрокрекинга полинафтеновых углеводородов. Например, декалин, *нафтеновый углеводород* с двумя кольцами, был подвергнут гидрокрекингу с образованием легких парафинов с высоким отношением изо-парафинов к н-парафинам и получением нафтеновых

углеводородов с одним циклом, с высоким отношением метил-циклопентана к циклогексану. Распределение продуктов указывает на раскрытие одного из двух колец, с последующим преобразованием алкилированного нафтенowego углеводорода с одним циклом, как описано выше.

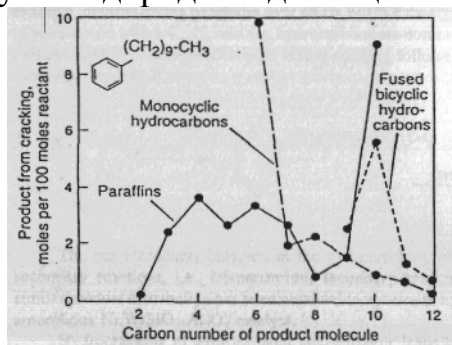


Рисунок 4.6 Распределение продуктов, полученное для гидрокрекинга *n*-децил-бензола при 288°C и 82 атм [3].

Гидропреобразование алкилароматических углеводородов

Было исследовано множество реакций гидрокрекинга алкилароматических углеводородов [3, 44-46]. Наблюдаемые при этом реакции - изомеризация, деалкилирование, смещение бокового радикала, укорачивание цикла и циклизация. Результатом данных реакций является широкий спектр продуктов реакций.

Гидрокрекинг алкилбензолов с боковыми цепями с тремя - пятью атомами углерода дает относительно простые продукты. Например, гидрокрекинг *n*-бутил-бензола имеет результатом прежде всего бензол и *n*-бутан. Также имеют место изомеризация с образованием изобутана и перемещение боковой цепи с образованием бензола и дибутил-бензола. Чем больше боковая цепь, тем более сложным получается распределение получаемых продуктов. В последнем случае, может наблюдаться также циклизация. Это подтверждено гидрокрекингом *n*-децил-бензола на алюмо-кремниевом катализаторе с содержанием NiS (Рисунок 4.7) [3]. Простое деалкилирование с образованием бензола и декана является все еще самой основной реакцией, но в то же время наблюдается множество других реакций, включая и циклизацию. Значительное количество C9-C12 полициклических углеводородов, такие как тетралин и индан, найдено в продуктах. Гидрокрекинг полиалкилбензолов с короткими боковыми цепями, типа гексаметил-бензола, приводит к образованию легких изопарафинов и C₁₀, C₁₁-метилбензолов как основных продуктов (Рисунок 4.8) [35]. Разрыв кольца практически не наблюдается. Были предложены различные механизмы реакции [44-47]. Один из механизмов, предложенный Салливаном (Sullivan), является подобным предложенному для реакции укорачивания цикла полиметил-циклогексана (см. Рисунок 4.7) [35]. Если используются катализаторы со слабой кислотной функцией, типа гидрирующих металлов на оксиде алюминия, то основной реакцией будет последовательное удаление метильных групп (гидрогенолиз), изомеризация в этом случае минимальна.

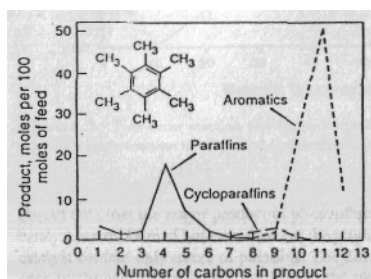


Рисунок 4.7 Распределение продуктов, полученных при гидрокрекинге гексаметил-бензола при 349°C и 14 атм [35].

Катализаторы гидрогенизационных процессов

1. Катализаторы гидроочистки. Наиболее распространенными гидрогенизационным процессом является гидроочистка или гидрообессеривание различных нефтяных фракций (от углеводородных газов и легких бензиновых до остаточных фракций). Катализаторы гидроочистки широко распространены в основном в виде алюмокобальтмолибденовых АКМ и алюмоникельмолибденовых. В качестве носителя (матрицы) чаще всего используется активный оксид алюминия. Для различных видов сырья выбирается оптимальное количество оксидов никеля, молибдена и кобальта, вид и количество промотирующей добавки, а так же другие способы активации и модификации. Оксиды никеля, молибдена и кобальта, как правило, сульфидируют (переводят в сульфидную форму).

Наименование гидроочищаемых фракций				Содержание промотирующей добавки (, целита типа У)
-бензиновая АКМ, ГО-30-7, ГО-70	12-19%	0-5% 4-5%	0-5% 4-5%	нет
-диз топливо АКМ, АНМС, ГК-35 ГО-117, ГКД-202	12-21%	0-8% 3-8%	0-4% 4%	5-7% или цеолиты РЗЭУ
вакуумные фракции ГКД-202П, ГС-.. ГО-70, ГКД-205	7-14%	0-5% 3,3-5%	0-4% 3-4%	6-10% или цеолиты

Наиболее распространённые для гидроочистки в отечественной и зарубежной практике катализаторы приведены в таблице 5. .

Особый интерес на сегодняшний день представляют катализаторы фирм Criterion Catalyst (С-448), Haldor Topsoe (ТК-554, ТК-907, ТК-908), AKZO Nobel (KF-752), а также отечественные катализаторы Элетрогорского института нефтепереработки серии «ГО».

Таблица 5. – Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций

Марка катализатора	Характеристика	Сырьё	Форма	Тип носителя	Активные компоненты
<i>AKZO Nobel</i>					
KF-845	Высокая обессеривающая и деазотирующая активность	От бензина до вакуумного газойля	Четырёхлистник	Al ₂ O ₃	NiMo
KF-752	Высокая обессеривающая активность	От дизельного топлива до вакуумного газойля	Четырёхлистник	Al ₂ O ₃	CoMo
KF-742	Глубокое гидрообессеривание	От дизельного топлива до вакуумного газойля	Четырёхлистник	Al ₂ O ₃	CoMo
KF-645	Глубокое гидрообессеривание, деметализация, лёгкий гидрокрекинг	От бензина до вакуумного газойля	Цилиндр	Al ₂ O ₃	NiCoMo
<i>«Электрогорский институт нефтепереработки»</i>					
ГО-70	Высокая обессеривающая и деазотирующая активность	От бензина до вакуумного газойля	Цилиндр, трилистник	Al ₂ O ₃	CoMo
ГО-86	Высокая обессеривающая активность	Среднедистиллятные фракции	Цилиндр	Al ₂ O ₃	CoMo
ГО-30-7	Высокая обессеривающая и деазотирующая активность	Бензины	Цилиндр	Al ₂ O ₃	NiMo
ГО-38a	Обессеривание и насыщение ароматических углеводородов	Масляные дистилляты	Цилиндр	Al ₂ O ₃	NiMo
КПС-16Н	Высокая обессеривающая активность	Дизельные фракции	Цилиндр	Al ₂ O ₃	NiMo
ДТ-005К, ДТ-005Н	Глубокое гидрообессеривание	Дизельные фракции	Цилиндр	Al ₂ O ₃	CoMo, NiMo
<i>Criterion Catalyst</i>					
C-448	Для получения низкосернистого дизельного топлива	Средние дистилляты, вакуумный газойль	Сформованные экструдаты	Al ₂ O ₃	CoMo
C-447	Глубокое гидрообессеривание	Лёгкий и тяжёлый вакуумный газойль, остатки	Сформованные экструдаты	Al ₂ O ₃	CoMo
HDS-3	Насыщение ароматических углеводородов	От бензина до вакуумного газойля	Сформованные экструдаты	Al ₂ O ₃	NiMo
HDS-22	Насыщение ароматических углеводородов	Бензин, сырьё каталитического крекинга	Сформованные экструдаты	Al ₂ O ₃	CoMo

Марка катализатора	Характеристика	Сырьё	Форма	Тип носителя	Активные компоненты
С-424	Высокая гидрообессеривающая и гидродеазотирующая активность, насыщение ароматических углеводородов	Предварительная гидроочистка сырья каталитического крекинга	Сформованные экструдаты	Al ₂ O ₃	NiMo
«Всероссийский институт по переработке нефти»					
ГС-168	Обессеривающая активность	Бензин, дизельная фракция	Цилиндр	Al ₂ O ₃ + SiO ₂	NiMo
ГДК-202	Высокая обессеривающая активность	Среднедистиллятные фракции	Цилиндр	Al ₂ O ₃ + цеолит	NiMo
ГДК-205	Высокая обессеривающая активность		Цилиндр	Al ₂ O ₃ + цеолит	NiMo
ГДК-202П	Высокая обессеривающая активность		Цилиндр	Al ₂ O ₃ + цеолит	CoMo
ГП-534	Высокая обессеривающая активность		Цилиндр	Al ₂ O ₃	NiMo
Procatalyse					
НРС-60	Высокая обессеривающая активность	От бензина до вакуумного газойля	Лист клевера	Al ₂ O ₃	-
HR-306C	Гидрообессеривание, гидродеазотирование	От бензина до вакуумного газойля	Экструдаты	Al ₂ O ₃	-
Haldor Topsoe					
ТК-524	Глубокое гидрообессеривание	Лёгкий и вакуумный газойли	Трёхлистник	Al ₂ O ₃	CoMo
ТК-907, ТК-908	Снижение ароматических углеводородов, низкая сероустойчивость	Лёгкий и вакуумный газойли	Трёхлистник	Патент	Патент
Orient catalysts Co. Ltd					
НОР-412	Высокое гидродеазотирование и гидрообессеривание	От бензина до вакуумного газойля	Сформованные экструдаты	Al ₂ O ₃	NiMo
НОР-463	Высокое гидродеазотирование и гидрообессеривание	От бензина до котельного топлива	Сформованные экструдаты	Al ₂ O ₃	CoMo

Испытания катализаторов вышеперечисленных компаний на ОАО «Славнефть–Ярославнефтеоргсинтез» показали их различную гидрообессеривающую активность (рисунок 5.).

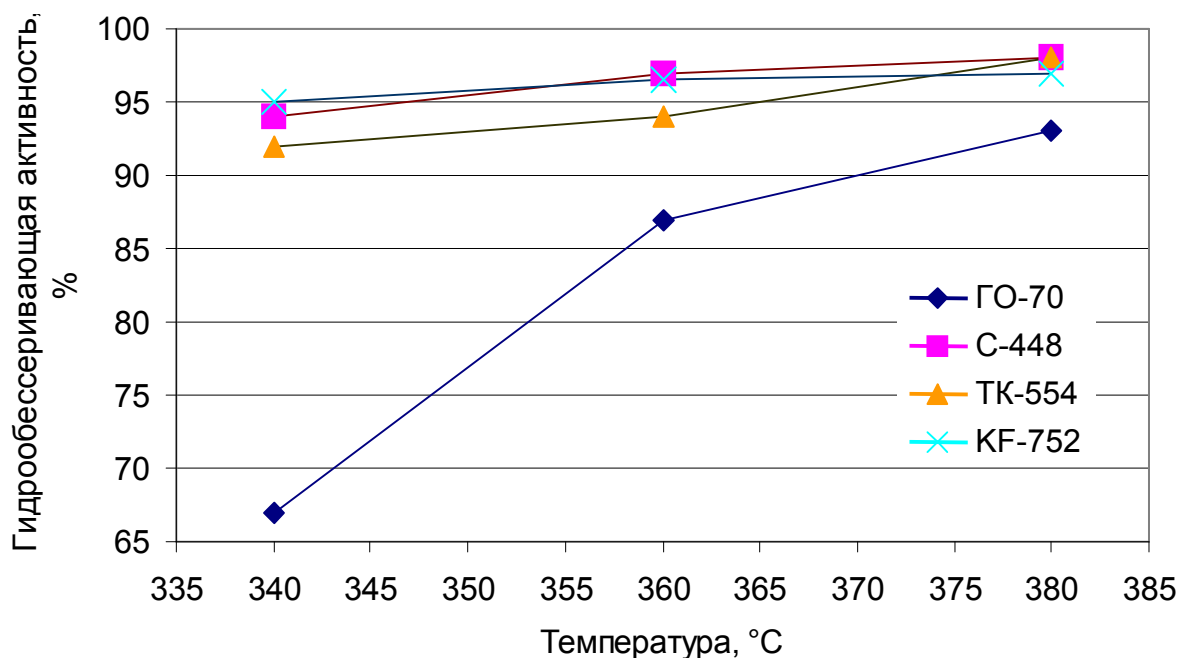


Рис. 5. – Гидрообессеривающая активность катализаторов ГО-70, С-448, КФ-752 и ТК-554 (давление 3 МПа, объёмная скорость 4 ч^{-1} , содержание серы в сырье 1,3% мас.).

Результаты испытаний фиксировались при температурах 340, 360 и 380°C, а также объёмной скорости 3 и 4 ч^{-1} . Следует отметить, что при температурах 360 и 380°C и объёмной скорости 3 ч^{-1} все катализаторы позволяли получить дизельное топливо с содержанием серы менее 0,05% мас., однако при увеличении объёмной скорости до 4 ч^{-1} и снижении температуры до 340°C наблюдалась заметная разница в активности испытанных катализаторов

2. Катализаторы гидрокрекинга. В промышленности получили распространение катализаторы гидрокрекинга двух типов: аморфные и цеолитсодержащие. Выход целевых продуктов на цеолитсодержащих катализаторах гидрокрекинга выше, чем на аморфных, поэтому они считаются более перспективными. В качестве гидрирующих металлов они содержат никель, кобальт, молибден. Для усиления расщепляющей активности в катализаторы вводят аморфный алюмосиликат или цеолитсодержащий компонент. Расщепляющие и гидрирующие свойства катализаторов регулируют варьированием количества и природой соответствующих компонентов.

3. Катализаторы гидродепарафинизации - основная цель процесса гидродепарафинизации - получение нефтепродуктов с заданными вязкостными и низкотемпературными свойствами за счет перевода н-алканов в изо-алканы. В основе этих катализаторов лежит СВК цеолит ZSM -5. В этих цеолитах модуль (Si/Al) может изменяться от 150 до 500 и выше. Регулирование свойств катализаторов гидродепарафинизации возможно изменением соотношения

реагентов и введением поливалентных металлов, таких как кальций, барий, никель, кобальт, церий, платина, палладий и др. На основе СВК цеолитов в России разработаны такие промышленные катализаторы, как СГК-1М, БФК, КДМ-1, не уступающие лучшим зарубежным аналогам.

Модифицирование катализаторов. С целью улучшения термической стабильности, механической прочности, регулирования пористости и каталитической активности в носитель вводятся активирующие добавки: оксид кремния в количестве 5-20%, фосфорную кислоту до 3%, диоксид титана 1-10%, оксид бария 3-10%, оксид циркония и др. Каталитическая активность алюмомолибденовой системы также меняется экстремально при введении в нее различного количества таких металлов, как марганец и цинк.

Различное соотношение активных компонентов кобальта и молибдена, никеля и молибдена оказывает значительное влияние на активность катализатора. Для различного по фракционному составу сырья необходимо различное соотношение активных компонентов, уже не говоря о различных гидрогенизационных процессах. Оптимальное содержание молибдена, никеля или кобальта определяется по экстремальным зависимостям свойств данных катализаторов от их состава.

Для активирования катализаторов АКМ и АНМ проводится предварительное сульфидирование. Сульфидирование - это оказание внешнего воздействия на поверхность катализатора, в результате чего происходит изменение фазового состава катализатора: оксиды молибдена приобретают структуру отличную от слоистой структуры сульфида молибдена, что делает необходимым подбор оптимального соотношения этих структур. Это достигается введением определенного количества серы в катализатор. В промышленных условиях сульфидирование проводится чаще всего в токе водорода с содержанием 3-10% сероводорода.

Полное сульфидирование достигается при температуре 400-450⁰С. Осернение также можно проводить сернистым сырьем и сырьем с добавлением свободной серы или другого осерняющего агента. Содержание серы в катализаторе может достигать 5-7%.

Введение цеолита в АКМ и АНМ катализаторы оказывает большое влияние на их структурные и физико-химические свойства. В промышленных катализаторах в основном применяют декатионированный цеолит типа У с введенным в него ионами РЗЭ, никеля или кальция. Добавка цеолита У оказывает существенное влияние на формирование оксидных соединений никеля, молибдена и алюминия, на дисперсность и количество металлического никеля, увеличивает каталитическую активность всего катализатора.

Активность катализатора Чем выше активность катализатора, тем с более высокой объемной скоростью можно проводить процесс и достигать большей глубины превращения сырья. Причины потери активности катализаторов, а следовательно и уменьшения глубины гидроочистки и гидрокрекинга, могут быть следующие:

- повышение температуры – стремление увеличить скорость реакции повышением температуры может привести к нежелательным реакциям, протекание которых трудно контролировать, в результате чего катализатор дезактивируется, при этом снижается выход целевых продуктов за счет образования кокса и газа;
- изменение состава катализатора – например, при 760°C оксид никеля на активном оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат никеля, происходит спекание катализатора с уменьшением поверхности его пористой структуры;
- потеря активного компонента катализатора – при температуре около 600°C испаряется триоксид молибдена;
- недостаточная скорость десорбции образующихся продуктов с поверхности катализатора при малом парциальном давлении водорода.

Дезактивация. Потеря каталитической активности вызывается несколькими причинами. При нормальном режиме работы дезактивация катализатора происходит непрерывно и постепенно в течение всего цикла работы за счет коксообразования, однако существует несколько моментов, объясняющих высокие скорости дезактивации.

1. Коксообразование протекает за счет наличия в сырье высокомолекулярных соединений или за счет реакции конденсации многоядерных ароматических соединений с образованием высокомолекулярного углеродсодержащего вещества с низким содержанием водорода – кокса. При нормальном режиме работы высокое парциальное давление водорода и каталитическая активность гидрирования препятствуют процессу коксообразования, обусловленному реакциями конденсации. Образование кокса из высокомолекулярных соединений сырья регулируется качеством сырья, в частности содержанием асфальтенов. Для определения их наличия используется анализ сырья, определяющий содержание углеводородов, нерастворимых в гептане.

2. Отравление катализатора металлами. металлоорганические соединения разлагаются и удерживаются на катализаторе. Щелочные металлы могут накапливаться на катализаторе из-за недостаточного обессоливания сырья или из-за его контактирования с соленой водой и добавками, эти металлы по отношению к катализатору являются нерегулируемыми ядами.

3. Отравление аммиаком. Органические азотсодержащие соединения, присутствующие в сырье, превращаются в гидрогенизационных процессах в аммиак. Поскольку аммиак является соединением с основными свойствами, он конкурирует с реагирующими веществами за кислотные участки катализатора и подавляет его активность. Большая часть аммиака удаляется из реакторного блока при помощи промывки газопродуктовой смеси водой и поэтому его влияние на дезактивацию катализатора незначительно. При прекращении подачи промывочной воды аммоний он концентрируется в рециркулирующем газе, возвращается в реакторы, что приводит к резкой потере каталитической активности катализатора. При возобновлении подачи промывочной воды его активность восстановится практически полностью.

4. *Жесткость режима.* Любой рост жесткости рабочих условий (снижение объемного расхода и качества сырья, повышение глубины превращения и т.д.) выше расчетных значений приводит к увеличению скорости дезактивации катализатора.

Конверсия. Она определяется как:

Конверсия, %об. = $(\text{СС-БКП}/\text{СС}) \times 100$

где СС – расход подачи сырья, м³/час

БКП – балансовый кубовый продукт из фракционирующей колонны, направляемый за пределы установки.

Так как балансовый кубовый остаток из фракционирующей колонны, выводимый с установки, имеет аналогичные температурные интервалы кипения фракции, что и сырье, то этот продукт рассматривается как непревращенное сырье, несмотря на то, что он подвергнут практически полному обессериванию и частичному гидрированию. Конверсия является эффективным показателем жесткости режима.

С течением времени активность катализатора падает за счет отложения каталитических ядов и кокса на его поверхности. Снижение парциального давления водорода в циркулирующем газе и ужесточение режима процесса способствуют закоксовыванию катализатора.

Поэтому периодически катализатор подвергается регенерации, в результате которой выжигается кокс, сера и его активность восстанавливается. Постепенно катализатор "стареет" за счет рекристаллизации и изменения структуры поверхности, а также вследствие адсорбции на его поверхности металлоорганических и других веществ, блокирующих активные центры. В этом случае каталитическая активность снижается безвозвратно и катализатор меняют на свежий.

Сырьё, параметры и продукты гидрогенизационных процессов.

Гидроочистка Сырьем установки гидроочистки дизельного топлива чаще всего является широкая прямогонная фракция углеводородов 180÷360 °С. Возможно применение в качестве компонента сырья фракции 310-350 °С с установки вакуумной перегонки мазута, легкого газойля термодеструктивных и термокаталитических процессов.

Сырьем установки гидроочистки керосина (фракции реактивного топлива) является:

- Фракция 140-230 °С - при работе установки на получение реактивного топлива по ГОСТ 102217-86;
- Фракция 180-230 °С при работе установки на получение осветительного керосина по ТУ-38.401-58-10-01.

Сырьем установок гидроочистки бензинов могут являться как широкие (62-180°C), так и узкие (нк-62 °С, 62-85°C, 85-105 °С, 105-140 °С, 140-180 °С) бензиновые фракции.

Основные условия проведения процесса гидроочистки. Условия проведения процесса гидроочистки зависят от фракционного и химического состава сырья, от требуемой степени обессеривания, применяемого катализатора и его состояния.

Основными параметрами, характеризующими гидроочистку, являются:

- температура;
- давление;
- объемная скорость подачи сырья;
- кратность циркуляции водородсодержащего газа по отношению к сырью;
- активность катализатора.

Температура. Оптимальная температура гидроочистки зависит от качества сырья, от условий ведения процесса, активности катализатора и находится в пределах 340÷400 °С.

Нижний предел температуры очистки определяется в этом случае возможностью конденсации тяжелых фракций сырья, появление жидкой фазы резко замедляет протекание целевых реакций.

При повышении температуры степень гидрообессеривания сырья возрастает, достигая максимума примерно при 420°C. При дальнейшем повышении температуры ускоряются реакции гидрокрекинга. Степень же гидрирования снижается: для сернистых соединений - незначительно, а для непредельных и ароматических углеводородов - довольно резко, т.к. при повышенной температуре происходят реакции гидрокрекинга, в результате которых увеличивается отложение кокса на катализаторе. Реакции экзотермичны, количество выделяемого тепла зависит от содержания серы и непредельных углеводородов в сырье.

Давление. С повышением общего давления в системе увеличивается степень обессеривания, уменьшается коксообразование и увеличивается срок службы катализатора. Процесс гидроочистки проводится при давлении 2,0÷5,0 МПа. Вблизи верхнего предела давления рост степени обессеривания сырья от повышения давления незначителен.

При изучении факторов, влияющих на глубину гидроочистки, было определено, что гидрированию в основном способствует не повышение об-

щего давления в системе, а то, что с повышением общего давления в системе гидроочистки растет парциальное давление водорода.

При повышении парциального давления водорода до 3,0 МПа степень гидрирования сернистых соединений увеличивается очень резко, а выше 30 МПа очень незначительно.

Объемная скорость подачи сырья. Объемной скоростью подачи сырья называется отношение объема сырья при нормальных условиях (20 °С и 0,1 МПа), поступающего в реактор за I час к объему катализатора, находящегося в реакторе.

С увеличением объемной скорости уменьшается время пребывания сырья в реакторе и, наоборот, с уменьшением объемной скорости увеличивается время контакта паров сырья с катализатором и, следовательно, углубляется степень очистки. Однако с уменьшением объемной скорости снижается количество пропускаемого через реактор сырья, т.е. уменьшается производительность установки.

Поэтому для каждого вида сырья определяется максимально допустимая объемная скорость, и процесс гидроочистки ведут именно при этой скорости подачи сырья.

При подборе объемной скорости учитывается не только фракционный и химический состав сырья, но и состояние катализатора, а также другие показатели процесса (температура, давление), влияющие на степень обессеривания.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) к сырью. Термодинамические расчеты показывают, что уже в присутствии теоретически необходимого количества водорода реакции гидрирования могут протекать до полного завершения. Однако скорость реакции будет мала. Поэтому процесс гидрообессеривания проводят в присутствии избыточного количества водорода. При повышении содержания водорода в газосырьевой смеси скорость процесса увеличивается, однако заметное возрастание скорости реакции при этом происходит только до определенного предела. Увеличение объема циркулирующего водорода снижает также коксообразование на катализаторе.

Относительное количество подаваемого водородсодержащего газа выражается объемом циркуляционного газа в нормальных кубометрах, приходящихся на I м³ сырья.

п/п	Рекомендуемые параметры	дизельная фракция	керосиновая фракция
1.	Концентрация водорода в циркулирующем газе, % не менее	65	80
2.	Кратность циркуляции ВСГ, нм ³ /м ³	400	200

3.	Парциальное давление водорода, кг/см ² , не менее	20	20
----	--	----	----

Гидрокрекинг. Сырьем процессов гидрокрекинга могут служить вакуумные дистилляты перегонки мазута и вторичных процессов (крекинг-остатки), а также остаточные продукты (деасфальтизаты, гидроочищенный мазут и гудрон)

Давление Повышение давления при неизменных прочих параметрах процесса вызывает изменение степени превращения компонентов сырья в результате увеличения парциального давления водорода и углеводородов. Однако высокое давление способствует переходу компонентов сырья в жидкое состояние.

Первый фактор способствует увеличению степени превращения, второй замедляет протекание реакций. С ростом общего давления в процессе, при прочих равных условиях, растет парциальное давление водорода, что ускоряет реакции гидрирования и способствует уменьшению возможности отложения кокса на катализаторе. Суммарное влияние парциального давления водорода складывается из отдельных влияний общего давления, концентрации водорода в циркуляционном водородосодержащем газе и соотношения *водород:углеводородное сырье*. Хотя все положительные результаты достигаются за счет увеличения расхода водорода, целесообразно поддерживать и общее давление и содержание водорода в циркуляционном водородосодержащем газе на максимально высоком уровне, насколько это допускается ресурсами свежего водородосодержащего газа и экономическими соображениями.

Объемная скорость. Количество загружаемого в реактор катализатора определяется количеством и качеством проектного сырья и заданной конверсией. При увеличении расхода подачи свежего сырья при постоянном объеме катализатора повышается объемная скорость жидкости, и для сохранения постоянной конверсии потребуется соответствующее повышение температуры катализатора. Повышение температуры катализатора приводит к более быстрому коксообразованию и следовательно к сокращению периодов между регенерациями. При работе установки при часовых объемных скоростях, значительно превышающих расчетные, скорость дезактивации катализатора может стать недопустимо высокой.

Соотношение водород/ углеводородное сырье.

При неизменных температуре, объемной скорости и общем давлении, соотношение водород/углеводородное сырье влияет на долю испаряющегося углеводорода, парциальное давление водорода и продолжительность контакта с катализатором. Каждый из этих факторов в свою очередь влияет на глубину конверсии.

В практике соотношение водород: углеводородное сырье или кратность циркуляции выражается отношением объема водорода при нормальных условиях к объему сырья. С точки зрения экономичности процесса заданное соотношение целесообразно поддерживать циркуляцией водородосодержащего газа. Повышение соотношения водород/углеводородное сырье приводит к ускорению прохождения сырья через катализатор и большему поглощению тепла эндотермических реакций.

Парциальное давление водорода.

Повышение давления, при неизменных параметрах процесса, вызывает изменение степени конверсии углеводородных компонентов в результате увеличения парциального давления водорода и сырья, и содержание жидкого компонента в системах, находящихся при давлениях и соответственно выше и ниже условий начала конденсации.

Первый фактор способствует увеличению степени конверсии, второй замедляет протекание реакций. С ростом общего давления в процессе, при прочих равных условиях, растет парциальное давление водорода, что ускоряет реакции гидрокрекинга и способствует уменьшению возможности отложения кокса на катализаторе. Суммарное влияние парциального давления водорода складывается из отдельных влияний общего давления, концентрации водорода в циркуляционном газе и соотношения водород/углеводородное сырье.

Функцией водорода является промотирование насыщения ароматических соединений и насыщение крекированных углеводородов. Необходимо также подавлять реакции образования кокса. По этой причине продолжительная работа установки при пониженных давлениях в реакторах приведет к усилению дезактивации катализатора и сокращению межрегенерационных циклов.

Основным регулирующим фактором для парциального давления водорода является чистота циркуляционного водорода, которую следует контролировать для обеспечения постоянного поддержания ее выше минимального уровня. Чистота водорода поддерживается либо увеличением чистоты подпиточного водорода, либо за счет сброса газа из сепаратора высокого давления.

Качество водородсодержащего газа, поступающего с установки производства водорода, воздействует на парциальное давление водорода и соотношение циркуляционного газа к сырью и, таким образом влияет на скорость дезактивации.

Отрицательное влияние содержащихся в подпиточном газе азота и метана заключается в снижении парциального давления водорода, избыточные количества азота в подпиточном газе вызывают накопление азота в циркуляционном газе, поскольку азот не конденсируется. В этом случае азот удаляется с установки путем небольшого и постоянного сброса (продувки) циркуляционного газа из сепаратора высокого давления.

Максимально допустимое содержание СО и СО₂ в потоке подпиточного газа, поступающего на установку должно быть не более 20ppm. Более высокое содержание отрицательно влияет на активность катализатора. СО имеет ограниченную растворимость как в углеводородах, так и в воде, и накапливается в циркуляционном газе, СО₂ легче растворяется в воде и легко удаляется из системы в сепараторе высокого давления. Как СО₂, так и СО оказывают схожее воздействие на катализатор, на активных участках катализатора они превращаются в метан и воду, такая реакция конкурирует с углеводородами за активные участки катализатора. При превышении расчетного уровня содержания СО+СО₂ не рекомендуется повышать температуру катализатора для компенсации снижения конверсии, до тех пор пока не будет выяснена и исключена причина высокого содержания СО и СО₂, температуру катализатора должна поддерживаться на том же уровне. Это не приведет к повреждению катализатора за счет повышенной дезактивации при более высоких температурах и исключит возможность выхода температуры из-под контроля за счет реакции образования метана.

Промышленное оформление гидрогенизационных процессов.

В технологических схемах различных гидрогенизационных процессов много общих черт. В них можно выделить следующие общие элементы (рисунк 4.8). Сырье перед нагревом в теплообменном и печном оборудовании смешивается с водородсодержащим газом в тройнике смешения. После выхода из печи газосырьевая смесь (ГСС) направляется в реакторный блок (может состоять из одного или нескольких реакторов), в котором осуществляются все химические превращения. В зависимости от глубины превращения сырья может изменяться суммарный тепловой эффект реакций. Поэтому в некоторых процессах, частности при гидрокрекинге, требуется промежуточное охлаждение продуктовой смеси, что достигается подачей холодного ВСГ (квенча) или в реактор полочного типа, или в трубопровод, соединяющий реакторы.

После выхода из реактора газопродуктовый поток (ГПП) охлаждается в теплообменном оборудовании и затем подвергается сепарации. При этом могут использоваться две технологии: холодная или горячая сепарации. Выделяемые в блоке сепарации ВСГ и углеводородный газ направляются на нометаноламиную (МЭА) очистку от сероводорода, а жидкие углеводороды – на ректификацию.

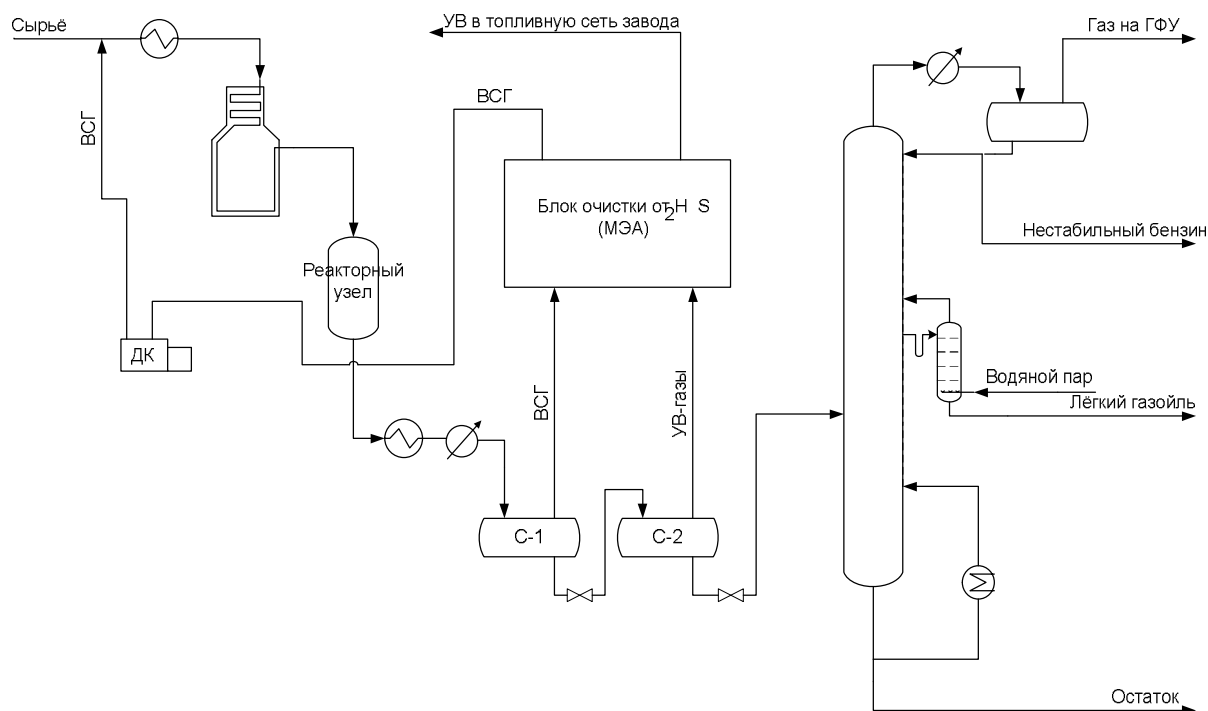


Рисунок 4.8 – Принципиальная схема гидрогенизационных процессов

Принцип работы блоков сепарации по схеме холодной и горячей сепарации приведен на рисунке 4.9. По первому варианту ГПП охлаждается в теплообменном и холодильном оборудовании ориентировочно до 40°C и при давлении на 0,2-0,5 МПа ниже, чем на выходе из последнего реактора, подвергается разделению на газообразную и жидкую фазы в сепараторе высокого давления. Газообразная фаза – ВСГ, возвращается в процесс, жидкая фаза после сброса давления поступает в сепаратор низкого давления, где из нее выделяются углеводородные газы, направляемые после очистки или в топливную сеть завода, или на газофракционирование. Давление в сепараторе низкого давления обычно составляет 0,8-1,2 МПа.

При горячей сепарации ГПП после выхода из реактора охлаждается в теплообменном оборудовании примерно до $200-245^{\circ}\text{C}$ и при высоком давлении и температуре подвергается разделению в горячем сепараторе. Газообразная фаза – смесь ВСГ, газов $\text{C}_1\text{-C}_4$ и более тяжелых углеводородов, охлаждается в воздушных и водяных холодильниках до 40°C и при высоком давлении поступает в холодный сепаратор, где из нее конденсируются тяжелые углеводороды. Несконденсированная газовая фаза представляет собой ВСГ. Он возвращается в процесс, а жидкие фазы из горячего и холодного сепараторов направляются на ректификацию. На некоторых заводах при горячей сепарации продуктов гидрогенизационных процессов используют еще один горячий сепаратор, в который поступает

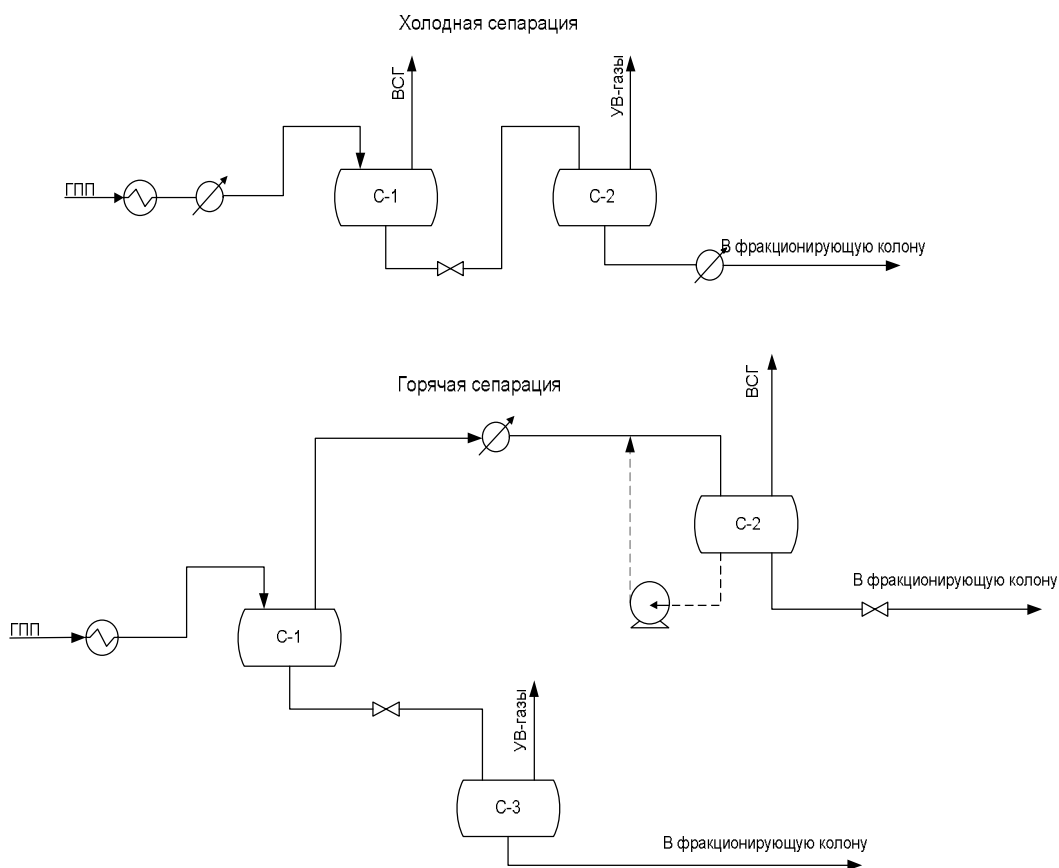


Рисунок 4.9 – Принципиальная схема блоков сепарации холодной и горячей сепарации

жидкая фаза из горячего сепаратора высокого давления (рисунок 4.9). В нем за счет сброса давления происходит выделение легких углеводородов. Преимуществом горячей сепарации по сравнению с холодной являются более низкие энергетические затраты на ведение процесса, за счет исключения стадии охлаждения и последующего нагрева части продуктового потока перед его ректификацией. Недостатком же ее считается более низкая концентрация выделяемого циркулирующего ВСГ. По этой причине в процессах, в которых требуется высокая концентрация водорода в ВСГ (гидрокрекинг, каталитическая гидродепарафинизация), используется только холодная сепарация.

Реакторный блок состоит обычно из 1-3 реакторов. При двух и более реакторах в блоке они могут быть включены в схему последовательно или параллельно (рисунок 4.10).

Следует помнить, что при параллельном подключении реакторов необходимо обеспечить хорошее перемешивание газосырьевой смеси перед ее разветвлением на два потока. Это позволит предотвратить неравномерное распределение по реакторам жидкой фазы и ускоренное закоксовывание катализатора в одном из них.

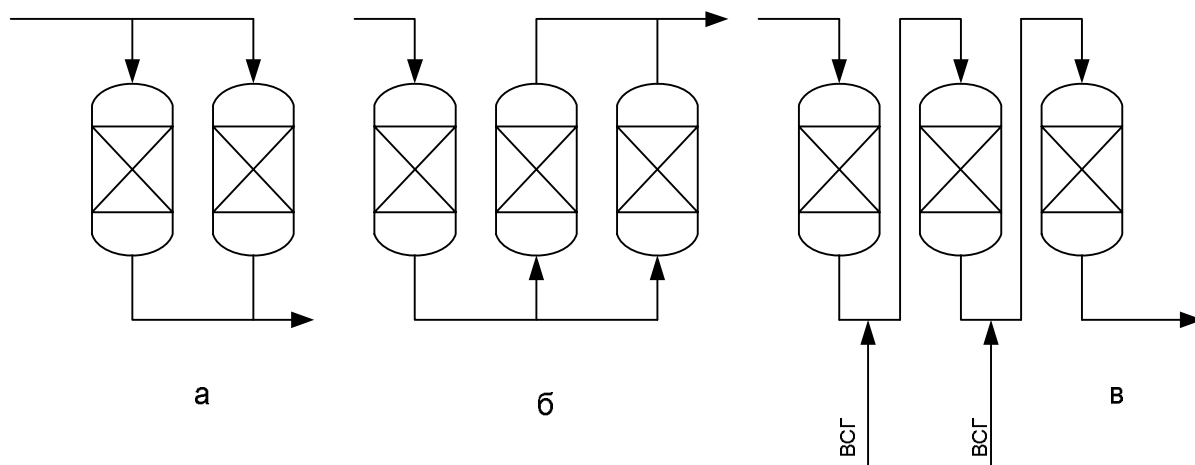
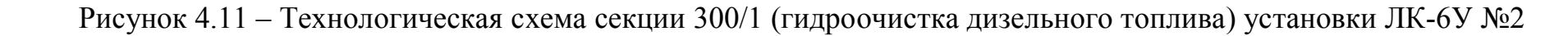


Рисунок 4.10 – Принципиальные схемы соединения реакторов
а – параллельное; б – последовательно – параллельное; в – последовательное

Описание технологической схемы секции гидроочистки дизельной фракции (на примере схемы секции 300/1 установки ЛК-6У)

В 1992 году секция 300/1 установки ЛК-6У №2 реконструирована для перехода на метод горячей сепарации. В 2001 году проведена модернизация реакторного блока с монтажом двух дополнительных параллельно работающих реакторов Р-303/1, Р-303/2, которые установлены после реактора Р-301 с целью получения дизельного топлива, соответствующего перспективным европейским стандартам. Технологическая схема модернизированной секции приведена на рисунке 4.11.

Сырье – широкая дизельная фракция 180-360°C из резервуаров Р-59,60 или Р-49,50 промпарков ЛК-6У № 1,2, поступает на прием подпорного насоса Н-310 (Н-310а) и подается в теплообменник Т-306, где нагревается теплом гидроочищенной фракции, выходящей снизу колонны К-301 до 120–160°C и поступает на прием сырьевых насосов Н-301–303,303а. Эти насосы подают его в тройник смешения, куда поступает циркулирующий водородсодержащий газ (ВСГ) от компрессора ЦК-301. Расход сырья обычно составляет 130–320 м³/час. Есть возможность приема прямогонного дизельного топлива по “жесткой схеме” из секции 100 на прием подпорного насоса Н-310(310а). После смешения газосырьевая смесь (ГСС) с температурой до 120–160°C поступает в межтрубное пространство сырьевых теплообменников Т-301–303, где нагревается до 280–300°C. Далее ГСС поступает в печь П-301/1,2, где нагревается до 340–400°C и поступает в реактор Р-301, где на катализаторе при давлении на входе 5,0 МПа (изб) и температуре 330-390°C



проходят реакции гидрирования серо- и азотсодержащих соединений (в большей степени), реакции гидрирования олефинов и полициклических соединений (частично). Процесс гидроочистки в реакторе Р-301 протекает с выделением тепла, поэтому для поддержания требуемой температуры на входе в реакторы Р-303/1 и Р-303/2 предусмотрена подача водородсодержащего газа от компрессора ЦК-301 (квенч) в трубопровод на выходе из реактора Р-301. Газопродуктовая смесь (ГПС) после реакторов Р-303/1,2 объединяется и поступает в трубное пространство теплообменников Т-303–301, где охлаждается потоком ГСС и далее направляется в горячий сепаратор С-1. Часть потока ГПС после реакторов Р-303/1,2 поступает помимо теплообменников Т-303–301 сразу в сепаратор С-1 для регулирования температуры гидрогенизата. В горячем сепараторе С-1 поток ГПС разделяется на нестабильный гидрогенизат и парогазовую фазу, часть которой поступает в трубное пространство теплообменника Т-304, где отдает тепло потоку нестабильного гидрогенизата из сепаратора С-301, затем охлаждается в воздушном холодильнике Х-301 до 20–55°C и входит в сепаратор С-301. Перед воздушным холодильником в поток газопродуктовой смеси подается химочищенная вода от насосов Н-313, 314 для связывания и удаления аммиака, который образует соли аммония, вызывающие коррозию оборудования, из циркулирующего ВСГ.

В сепараторе С-301 происходит разделение потока газопродуктовой смеси на нестабильный гидрогенизат, воду и циркуляционный газ. Циркуляционный газ направляется в абсорбер К-302, где очищается от сероводорода раствором МЭА. Очищенный ВСГ из абсорбера К-302 через сепаратор С-303 поступает на прием циркуляционного компрессора ЦК-301, который подает его в тройник смешения. Для компенсации израсходованного водорода и поддержания необходимого парциального давления водорода циркуляционный газ смешивается со свежим ВСГ, поступающим от компрессоров ПК-303, 304, в сепаратор С-301 или в линию нагнетания компрессора ЦК-301. Жидкость (р-р МЭА) из сепаратора С-303 сбрасывается периодически в сепаратор насыщенного МЭА С-304а. Горячий нестабильный гидрогенизат из сепаратора С-1 и нагретый в теплообменнике Т-304 нестабильный гидрогенизат из сепаратора С-301 объединяются и с температурой 210–250°C поступают в стабилизационную колонну К-301.

Вниз колонны К-301 подается водородсодержащий газ со щита сдува секции 300/1 или с установки PSA, который подогревается в газоподогревателе, установленном в газоходах печи П-301/1,2. Подача ВСГ, выполняющего функцию испаряющего агента, приводит к понижению парциального давления паров нефтепродуктов в колонне и облегчает испарение жидкого остатка. Щит сдува позволяет также сбрасывать ВСГ из реакторного блока секции 300/1 в топливную сеть или на факел. Пары воды, бензина и углеводородный газ выводятся сверху колонны К-301 с температурой 150–200°C, проходят конденсатор-холодильник ХК-301, где охлаждаются до температуры не более 50°C и поступают в сепаратор С-302, в котором происходит отделение газа от жидкости и разделение бензина и воды.

Бензин из сепаратора С-302 поступает в колонну К-308 для очистки от сероводорода очищенным углеводородным газом из абсорбера К-303, откуда он насосами Н-304,305 частично подается на орошение колонны К-301; балансовое количество бензина выводят с установки. Имеется перемычка из линии гидроочищенного дизтоплива в линию орошения колонны К-301 для регулирования температуры вверху К-301 при аварии насосов Н-304,305. Бензин из сепаратора С-302 выводится в этом случае в некондицию по байпасу колонны К-308.

Избыточный бензин может выводиться:

- в сырье колонны К-305 секции 300/2 при работе установки для производства реактивного топлива;
- через линию некондиции на прием сырьевых насосов секции 100.

Вода из сепаратора С-302 периодически выводится в линию кислой воды с установки. Углеводородный газ из сепаратора С-302 поступает в абсорбер К-303, куда подается газ из сепаратора С-309 секции 300/2 и углеводородный газ с УЛГК (установки легкого гидрокрекинга), где они очищаются от сероводорода раствором МЭА. Раствор МЭА подается в абсорбер К-303 из емкости Е-301 насосами Н-308, 309. При давлении 0,8–1,0 МПа в коллекторе регенерированного МЭА, поступающего с установки серы, насосы Н-308,309 можно не включать, а подавать его за счет давления в коллекторе. Часть углеводородного газа из абсорбера К-303 направляется в колонну К-308. Предусмотрена возможность сброса углеводородного газа из сепаратора С-302 помимо абсорбера К-303 в топливную сеть или на факел. Из колонны К-308 газ также можно вывести на факел.

Стабильная гидроочищенная фракция уходит снизу колонны К-301, охлаждается последовательно в теплообменнике Т-306 (межтрубное пространство), воздушном холодильнике Х-303 и поступает в емкость Е-315, где происходит ее дополнительная сепарация. При необходимости гидроочищенное топливо после воздушного холодильника Х-303 можно сразу вывести на ТСБ. Газ, выделяющийся в емкости Е-315, выводится на факел, а дизельное топливо поступает на прием насосов Н-340 (310а) и откачивается на ТСБ.

Раствор МЭА из емкости Е-301 насосами Н-306,307 подается в абсорбер К-302 и абсорбер К-306, а насосами Н-308,309 в абсорбер К-303. В абсорбер К-307 раствор МЭА подается за счет давления в коллекторе регенерированного МЭА. Насосы Н-308, 309 используются также для откачки раствора МЭА из емкостей Е-301, 302 в период подготовки к ремонту. Насыщенный МЭА из К-302,303,306,307 подается в сепаратор С-304а, где происходит выделение газа и отделение жидких углеводородов от МЭА. В сепаратор С-304а также выводится раствор МЭА из сепараторов С-303,311. Раствор МЭА из сепаратора С-304а подается на установку регенерации МЭА. Нефтепродукт периодически дренируется вручную в емкость Д-207. Углеводородный газ из сепаратора С-304а поступает в колонну К-307 на очистку от сероводорода.

Все параметры технологического режима установки выведены на щит в операторной и на монитор ПЭВМ секции 300/1.

Описание технологической схемы гидроочистки керосиновой фракции (на примере секции 300/2 установки ЛК-6У)

Технологическая схема секции 300/2 приведена на рисунке 4.12. Сырье (фракция 140-230°C или 180-230°C) поступает на прием сырьевых насосов Н-320,321 по байпасу подпорного насоса Н-330, который включается в работу по необходимости. При работе на "жесткой связи" сырье из секции 100 подается непосредственно на прием Н-320,321. Сырье расходом 65–115 м³/час подается в тройник для смешения с водородсодержащим газом, циркуляция которого осуществляется компрессором ПК-301,302. Газосырьевая смесь (ГСС) после тройника смешения направляется в межтрубное пространство теплообменников Т-307–310, а затем в печь П-302, где нагревается до 320–380°C. Из печи нагретая ГСС поступает в реактор Р-302, в котором протекают реакции с незначительным тепловым эффектом, поэтому на выходе из него температура газопродуктовой смеси (ГПС) повышается только на 2–3°C. ГПС из реактора поступает в трехходовой клапан, где разделяется на два потока:

- первый поступает в трубное пространство теплообменника Т-314 и подогревает нижний продукт колонны К-305 для поддержания температуры в ее нижней части;
- второй поступает в трубное пространство теплообменников Т-310–307, где отдает тепло потоку ГСС, идущему в печь П-302.

На входе в теплообменник Т-310 потоки объединяются. Поток ГПС, выходящий из теплообменника Т-307 с температурой до 150°C, последовательно охлаждается в воздушном холодильнике Х-307, водяном холодильнике Х-308 и поступает в сепаратор высокого давления С-308. В нем происходит разделение потока ГПС на циркуляционный ВSG и нестабильный гидрогенизат. Последний из сепаратора С-308 перетекает в сепаратор низкого давления С-309. Циркуляционный газ из сепаратора С-308 поступает в абсорбер К-306 для очистки от сероводорода раствором МЭА, который подается насосом Н-306,307. Очищенный ВSG из К-306 через сепаратор С-311 поступает на прием компрессоров ПК-301,302. Раствор МЭА, попадающий в сепаратор С-311 вместе с циркуляционным газом, выводится в сепаратор С-304а.

Компрессоры ПК-301, 302 осуществляют циркуляцию водородсодержащего газа по секции С-300/2. Ими же можно вести циркуляцию и по секции 300/1. Для компенсации израсходованного водорода и поддержания его парциального давления в циркуляционном газе от компрессоров ПК-303,304 подается свежий водородсодержащий газ в С-311.

В сепараторе С-309 происходит дополнительное выделение газа из гидрогенизата за счет снижения давления. Углеводородный газ из него поступает в абсорбер К-303 на очистку от сероводорода, нестабильный гидрогенизат – в теплообменники Т-311,312, где подогревается потоком стабильного топлива, идущего снизу колонны К-305 и далее направляется в К-305 на стабилизацию.

Подвод тепла в колонну К-305 осуществляется в термосифонном рибойлере Т-314, в корпусе которого циркулирующий нижний продукт К-305 нагревается теплом ГПС, проходящим по трубному пучку. Стабильное топливо снизу колонны К-305 выводится с установки насосами Н-322,323, проходя через теплообменники Т-312,311, воздушный холодильник Х-309, фильтры Ф-303,304. При работе установки на выпуск осветительного керосина фильтры Ф-303,304 отключаются.

Пары бензина, воды, углеводородный газ, выходящие сверху К-305, поступают на охлаждение в воздушный конденсатор-холодильник ХК-302 и водяной ХК-303. Охлажденные продукты поступают в сепаратор С-310, откуда бензин подается насосами Н-324,325 на орошение К-305, а избыток бензина-отгона выводится с установки.

Углеводородный газ из сепаратора С-310 поступает на очистку в абсорбер К-307 вместе с газом из К-308 и сепаратора С-304а. Очистка ведется водным раствором МЭА, поступающим из коллектора регенерированного МЭА. Насыщенный раствор МЭА из абсорбера К-307 поступает в сепаратор С-304а. Углеводородный газ из абсорбера К-307 используется в качестве топлива в печах риформинга секции 200. Кроме того, углеводородный газ из К-307 можно вывести в линию топливного газа печи П-301/1 и на факел. Вода из сепаратора С-310 периодически сбрасывается в канализацию ручную.

Все параметры технологического процесса вводятся в средства электронно-вычислительной техники.

Гидроконверсия и гидрокрекинг вакуумного газойля

Установка гидроконверсии (легкого гидрокрекинга) предназначена для переработки прямогонного вакуумного газойля в режимах гидроочистки или легкого гидрокрекинга. Процесс легкого гидрокрекинга является промежуточным между гидроочисткой при давлении 3,0–5,0 МПа и гидрокрекингом при давлении более 10,0 МПа. Он используется для производства компонента товарного дизельного топлива и гидроочищенного вакуумного газойля, который является хорошим сырьем для процесса каталитического крекинга вследствие высокого содержания насыщенных углеводородов и пониженного содержания азота, серы, по сравнению с прямогонным сырьем. Параметры процесса легкого гидрокрекинга практически такие же, как при гидроочистке вакуумного газойля, в частности парциальное давление водорода для обоих процессов находится на уровне 3,5–4,5 МПа. Основное отличие заключается в более высоком температурном режиме процесса легкого гидрокрекинга и применении специально разработанных для него катализаторов.

Из-за термодинамических и кинетических ограничений, которые являются следствием низкого давления водорода в зоне реакции, уровень конверсии при легком гидрокрекинге довольно низкий по сравнению с гидрокрекингом высокого давления и составляет 25–40%. В секции гидроконверсии предусмотрена технологическая схема обычного одностадийного процесса с двумя последовательно соединенными реакторами. В первом реакторе находится катализатор гидроочистки, а во втором – специальный катализатор легкого гидрокрекинга.

Сущность процесса гидроочистки в первом реакторе заключается в реакциях гидрогенолиза и частичной деструкции молекул, в результате которой соединения серы, кислорода и азота превращаются в углеводороды с выделением сероводорода, воды и аммиака. Одновременно происходит насыщение непредельных и разрушение металлоорганических соединений.

Сущность процесса легкого гидрокрекинга во втором реакторе заключается в реакциях гидродеструкции: гидродеалкилирование нафтенных и ароматических, гидродециклизация полинафтенных, частичный гидрокрекинг парафинов. Общая последовательность реакций преобразования химического и группового углеводородного состава (в диапазоне от гидроочистки до гидрокрекинга) по степени ужесточения необходимых для реакции условий распределяется в следующей очередности:

- гидрогенолиз (гидрообессеривание, деазотизация, удаление смол) с раскрытием гетероциклов;
- гидрирование полиароматических соединений с переводом их в нафтенно-ароматические и нафтенные углеводороды;
- гидрирование моноароматических углеводородов;
- гидродециклизация с разрывом колец нафтенных углеводородов и гидроизомеризация *n*-парафинов;
- гидродеалкилирование нафтенных и ароматических;
- гидрокрекинг (парафинов и других) с расщеплением тяжелых углеводородов на более легкие по молярной массе.

Химизм этих реакций аналогичен рассмотренному ранее.

Установки гидрокрекинга высокого давления отличаются от установок гидроочистки и легкого гидрокрекинга, как правило, использованием полочных реакторов с подачей в межполочное пространство в качестве квенча «холодного» ВСГ. Принципиальная технологическая схема установки гидрокрекинга высокого давления приведена на рисунке 4.13.

Особенности оборудования гидрогенизационных процессов

Основным аппаратом любого гидрогенизационного процесса является реактор. В этих процессах применяются реакторы с аксиальным вводом сырья. Они могут иметь сплошной слой, состоящий из одного либо нескольких катализаторов, или быть полочного типа (два – три слоя, с зонами промежуточного охлаждения). Кроме функции обеспечения охлаждения потока по высоте слоя катализатора полочный тип реактора может использоваться для достижения

равномерной загрузки сырьем слоя катализатора (как по сечению, так и по высоте).

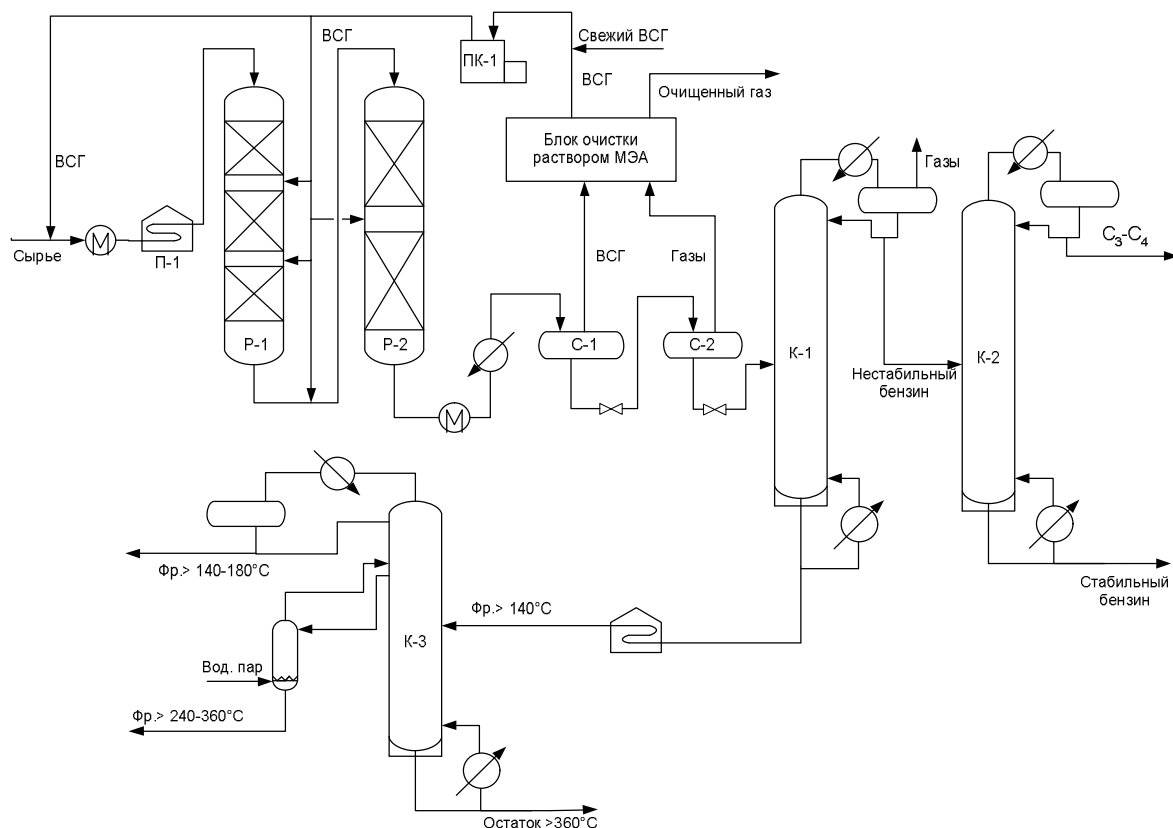


Рис 4.13 – Принципиальная технологическая схема установки гидрокрекинга высокого давления.

Внутри реактора чаще всего присутствуют следующие элементы (рисунок 4.14):

- входное устройство (2);
- тарелка для распределения потоков по сечению аппарата (3);
- один или несколько слоев катализатора (6);
- опорные балки и сетки для укладки катализатора;
- тарелка (тарелки) для межслойного охлаждения/перемешивания и тарелка (тарелки) для вторичного распределения потока;
- гранулированные инертные материалы для оптимизации распределения потока (5);
- опорные гранулированные инертные материалы для подстилающего слоя под катализатором (7);
- выходное приспособление (9).

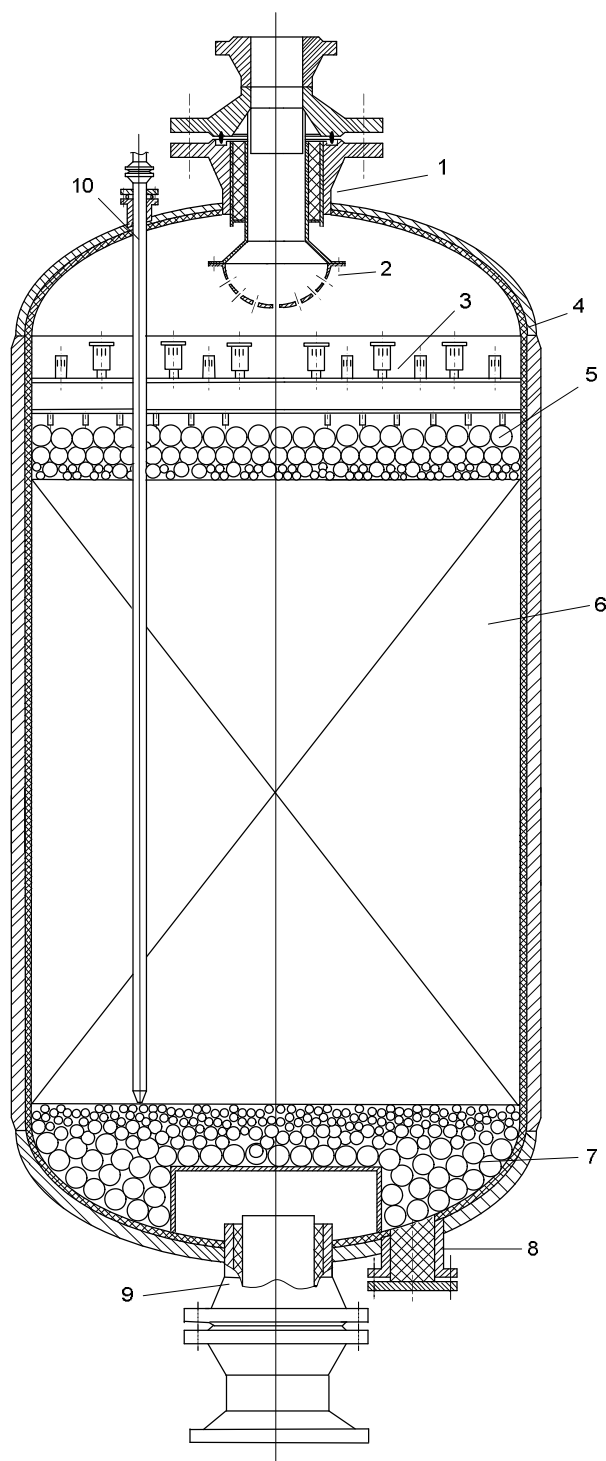


Рисунок 4.14 – Реактор аксиального типа со сплошным слоем катализатора, используемый в гидрогенизационных процессах

1 – штуцер входа газо-сырьевой смеси; 2 – входное устройство; 3 – распределительная тарелка; 4 – корпус и футеровка реактора; 5,7 – верхний и нижний слой фарфоровых шариков; 6 – сплошной слой катализатора (или нескольких катализаторов); 8 – штуцер для выгрузки фарфоровых шариков и катализатора; 9 – штуцер выхода газопродуктового потока; 10 – многозонная термopара

Поток газосырьевой смеси входит в реактор через штуцер (1) и предварительно распределяется по сечению аппарата во входном устройстве (2). Оно необходимо в реакторах и адсорберах для предотвращения струйного попадания сырьевого потока на слой катализатора или адсорбента, в результате чего эти

твердые вещества могут быть разрушены или неравномерно распределены в объеме слоя. Однако только с его помощью не удастся создать условия для движения потока в аппарате с одинаковой скоростью по всему его сечению. Для этой цели в реакторе устанавливают распределительную тарелку и засыпают поверх слоя катализатора слой инертного материала (фарфоровых шариков). В некоторых случаях перед распределительной тарелкой размещают тарелку для сбора механических примесей, например окалины.

В сплошном слое может быть использован катализатор одного или нескольких типов. Слой катализатора является полезным объемом реактора, именно в нем протекают реакции. Чем он больше, тем ниже при определенной производительности установки объемная скорость подачи сырья, тем больше время контакта сырья с катализатором и тем глубже превращается сырье. Если требуется значительно увеличить глубину превращения сырья (например, при переходе на выпуск дизельного топлива с более низким содержанием сернистых соединений), то эту задачу можно решить (помимо использования более активных катализаторов и высокой температуры процесса) или путем снижения производительности установки по сырью (что экономически невыгодно) или за счет увеличения загрузки катализатора. В последнем случае нередко возникает необходимость монтажа дополнительного реактора. Слой катализатора в реакторах, как правило, составляет 60-65% от их внутреннего объема. Катализатор в нем должен размещаться так, чтобы в слое не образовывалось пустот и зон с плохой упаковкой. В противном случае газосырьевой поток будет неравномерно распределяться по продольному и поперечному сечению реактора, что вызовет:

- необходимость повышения средневзвешенной температуры в слое катализатора для достижения требуемого качества продуктов;
- увеличение скорости дезактивации катализатора из-за эксплуатации его в более жестких условиях;
- усиление нарушений радиального переноса тепла, в результате чего предельно допустимые температуры в реакторе будут достигаться преждевременно;
- сокращение межрегенерационного периода работы, повышенный расход катализатора и увеличение времени простоя установки.

Поэтому для эффективной эксплуатации установки очень важно качество загрузки катализатора в реактор и создание условий для равномерного распределения сырьевого потока в нем. Равномерная плотность катализатора по слою в последние годы достигается за счет использования специальной технологии к плотной загрузки. Качественное распределение сырьевого потока в реакторе может быть достигнуто путем совершенствования конструкции соответствующих внутренних устройств данного аппарата. Например, применением взамен существующих в настоящее время распределительных тарелок новых конструкции компании "Shell" с высокой степенью диспергирования жидкости и газа, в которой используются распылительные сопла. Сравним работу данной тарелки с применяемыми ранее (рисунки 4.14 и 4.15). Распределительные тарел-

ках обычной конструкции сконструированы таким образом, что сырьевой поток вводится в слой катализатора через отдельные выступающие над тарелкой переточные трубки или через отверстия в тарелке. На поверхность слоя под такой тарелкой попадает достаточно крупная струя, за счет чего "смачивается" только зона непосредственно под переточной трубкой или отверстием. Верхняя поверхность катализатора смачивается всего на 10-20%, а остальная его поверхность остается "сухой" и не используется. Такие распределительные тарелки применяются в сочетании с достаточно большим слоем инертного (распределительного) материала.

Колпачковые барботажные распределительные тарелки лишь ненамного лучше. У них "смачивание" верхней поверхности составляет около 30%. Поэтому под них также рекомендуется загружать слой инертного материала.

В распределительных тарелках конструкции компании "Shell" внутри каждого сопла образуется высоко диспергированная газо-жидкостная фаза, которая образует широкие и равномерные струи, эффективно покрывающие практически всю поверхность верхнего слоя катализатора. Поэтому при использовании тарелок данной конструкции резко падает актуальность использования инертного материала перед слоем катализатора. Высота его слоя сокращается с 0,6 до 0,1 метра. Это позволяет увеличить загрузку катализатора в реактор.

В нижней части реактора располагается устройство вывода продуктов реакции. Оно, чаще всего, представляет собой стояк с прорезями, обтянутый несколькими слоями сетки. На него насыпается несколько слоев фарфоровых шариков – нижние более крупные, а верхние мелкие (около 5 мм). Обычно высота слоя фарфоровых шариков составляет 0,6 метра. Он служит в качестве опоры слоя катализатора и, кроме того, улучшает условия вывода газопродуктового потока из реактора. В данной зоне также имеются возможности для увеличения объема загружаемого катализатора. Это может быть достигнуто за счет замены существующего выходного устройства на сетчатую неглубокую корзину конструкции компании "Shell" и минимизацией толщины опорного подстилающего слоя под катализатором.

В результате всего вышесказанного удастся увеличить на 20-30% загрузку катализатора в существующие реакторы и тем самым появится возможность увеличить глубину превращения сырья в них без монтажа дополнительных реакторов.

Помимо реакторов к основному оборудованию секции относятся печи. Печи П-301, П-302 – вертикально-секционные с подовым расположением фурсунок. П-301 состоит из двух секций. Каждая секция имеет радиантную и конвекционную части. ГСС нагревается вначале в конвекционной камере, а затем в радиантной. Радиантная часть представляет собой металлическую камеру коробчатой формы, поднятую над землей на стойках каркаса. Змеевик в радиантной камере расположен вертикально вдоль стенок камеры. Конвекционная камера расположена сверху над радиантной камерой и имеет также коробчатую форму.

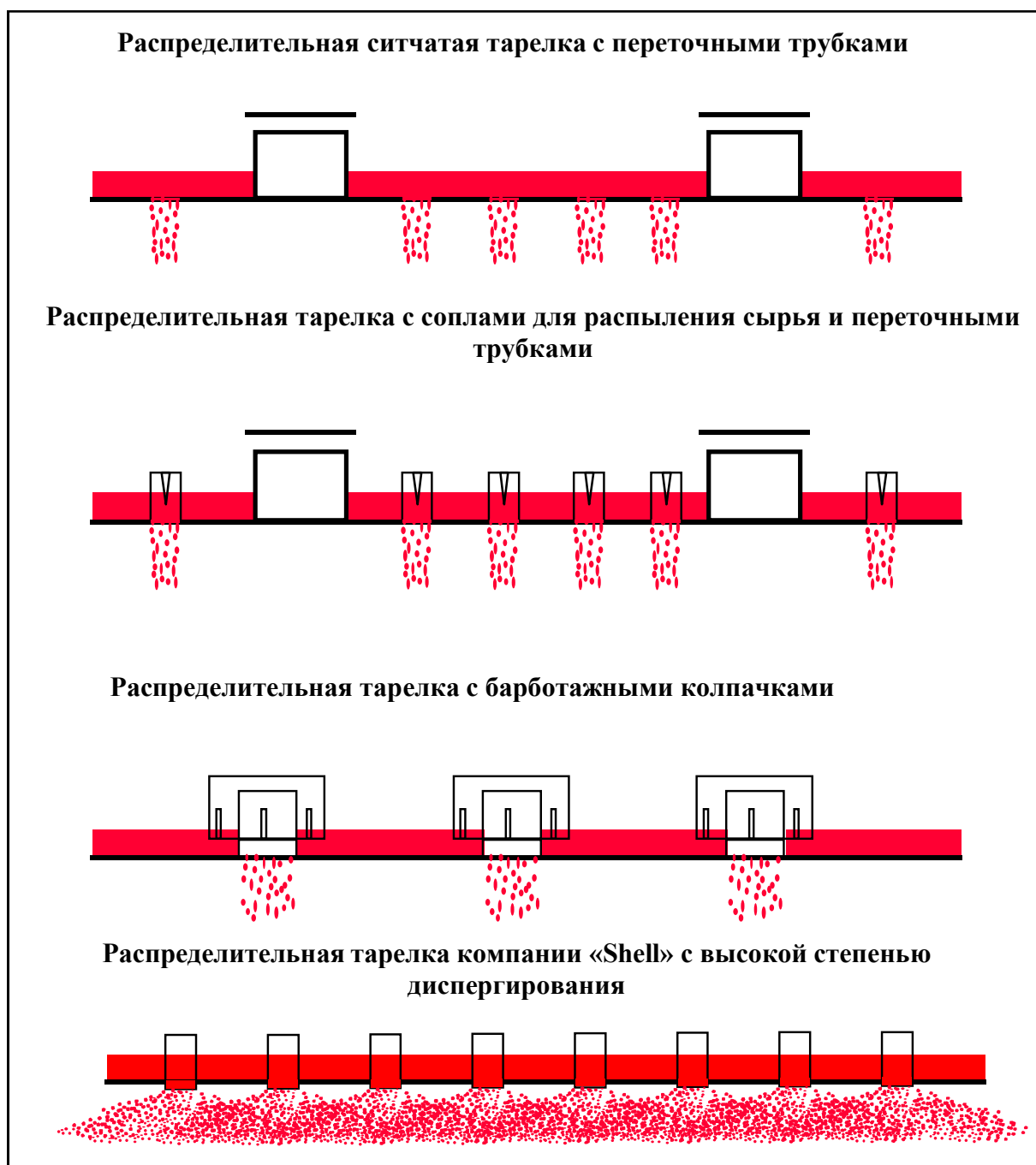


Рисунок 4.14 – Схема работы различных распределительных тарелок, используемых в реакторах

Конвекционный змеевик выполнен из ошипованных труб, расположенных в камере горизонтально. Для защиты шипов от воздействия высокой температуры и прямой радиации первый ряд труб змеевика (снизу) выполнен из гладких труб. В обеих камерах над конвекцией смонтирован змеевик газоперегревателя для нагрева ВСГ, подаваемого в колонну К-30I, или пара-14 в цикле регенерации катализатора. Камеры печи и газоходы футерованы изнутри легким жаропрочным бетоном. Дымовые газы из камеры конвекции поступают по газоходу в котел-утилизатор КУ-201, а затем выбрасываются в атмосферу через трубу высотой 180 м, обеспечивающей тягу и необходимое рассеивание продуктов сгорания в атмосфере.

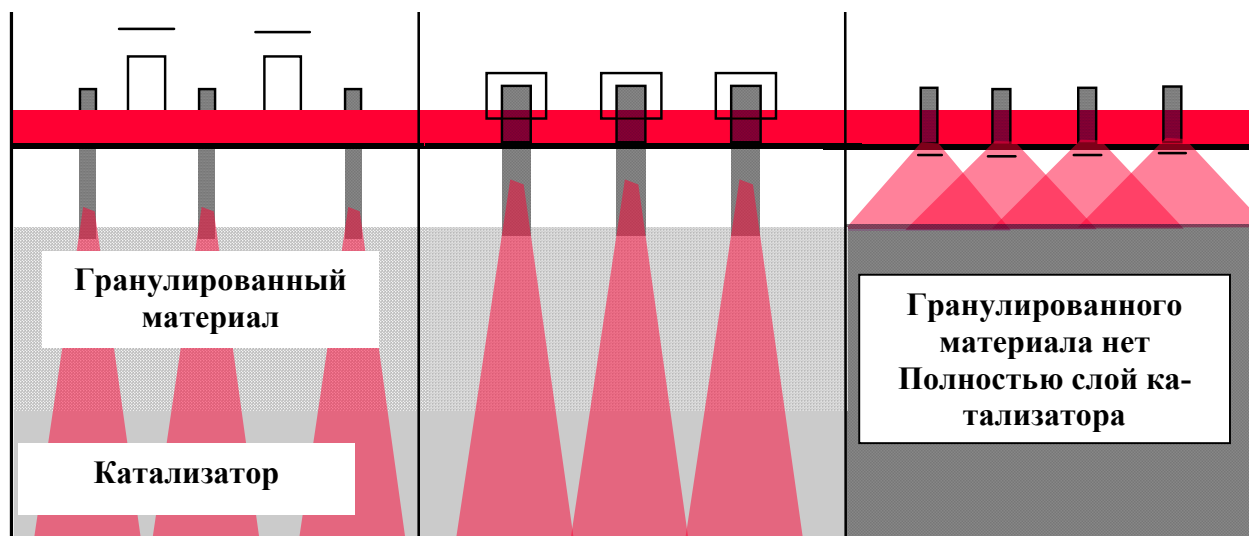


Рисунок 4.15 – Характер распределения сырьевого потока при использовании различных распределительных тарелок

На выходе из каждой камеры конвекции установлен шибер для регулирования разрежения в печи. Каждый шибер имеет ручной и дистанционный привод. В качестве ручного привода используется лебедка, установленная на верхней площадке печи, разрежение при этом контролируется тягонапоромером по месту. Для дистанционного регулирования разрежения имеется пневмоприбор.

По газодымовому тракту регистрируется:

- температура дымовых газов на перевале;
- температура дымовых газов после конвекции;
- разрежение в камерах.

Продуктовый змеевик в радиантной камере печи – двухпоточный, а в камере конвекции – четырехпоточный. В поду печей установлено по 6 форсунок ГГМ-5.

Топливо печей комбинированное, газо-мазутное. Топочный мазут поступает на установку из заводского топливного кольца. Топливный газ к форсункам печи поступает из общезаводской сети через сепаратор С-209 и подогреватели Т-207,208. В линию топливного газа печи П-301/1 врезана линия углеводородного газа из колонны К-307 для сжигания его во время остановки печи П-203, где он сжигается постоянно.

Конструктивно печь П-302 полностью соответствует печи П-301 с некоторыми изменениями.

- печь П-302 – односекционная;
- радиантный и конвекционный змеевики – 4-х поточные;
- в поду печи П-302 – 4 форсунки.

5. ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Ассортимент и качество вырабатываемых автомобильных бензинов определяются структурой автомобильного парка, техническими возможностями нефтепереработки и нефтехимии, а также экологическими требованиями.

Увеличение количества автомобилей приводит к возрастанию токсичных выбросов в окружающую среду, что обуславливает необходимость ужесточения норм на выбросы и требований к качеству моторных топлив.

В странах ЕС ужесточаются требования к содержанию в автомобильных бензинах не только свинца, но и серы и бензола (таблица 5.1), вводятся нормы на содержание ароматических и олефиновых углеводородов, а также различных спиртов и эфиров (по кислороду – не более 2,7%).

Таблица 5.1 – Европейские требования к качеству бензинов.

Показатели	Значения показателей		
	2000+	2005+	2010+
Плотность кг/см ³	720-780	720-780	720-780
Давление насыщенных паров	64-66	60	60
Выкипание min %об.			
до 100 °С	48-52	46	46
до 150 °С	75	75	92
Содержание, не более			
Серы ppm	150	50	30
Ароматики % об.	42	35	25
Бензола % об.	1,0	1,0	0,8
Олефинов % об.	18,0	15,0	5,0
Оксигинатов % масс.	2,8	2,7	2,7
Концентрация свинца, г/дм ³	отсутствие		
Концентрация марганца, г/дм ³	отсутствие		
Индукционный период окисления, мин, не менее	360	480	480

Жесткие требования к содержанию серы в автомобильных бензинах обусловлены тем, что снижение серы в топливе приводит к уменьшению концентрации оксида углерода, окислов азота и углеводородов в отработавших газах.

Целесообразность использования соединений марганца (в частности, метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца) в качестве повышающей октановое число добавки к бензинам широко обсуждалась в разных странах. В настоящее время они применяются крайне редко. Это связано с тем, что большая часть этих соединений, как правило, образует отложение на свечах зажигания или накапливается на поверхности катализатора в дожигателях. В последнем случае катализатор теряет активность, что ведет к резкому увеличению концентрации углеводородов в отработавших газах. По этой причине ряд автомобильных компаний не рекомендует применять бензины, содержащие соединения марганца.

Отказ от применения этиловой жидкости в бензинах вызывает необходимость увеличения содержания в них ароматических и олефиновых углеводородов, что приводит к существенному изменению их компонентного состава.

Олефиновые углеводороды в составе автомобильных бензинов могут приводить к образованию отложений во впускной системе двигателей. Кроме того, испарение олефинов, являющихся химически активными соединениями, в атмосферу способствует образованию озона, а в продуктах сгорания присутствуют токсичные диены, поэтому содержание олефинов в бензинах высших категорий лимитируется.

Ароматические углеводороды, особенно тяжелые, повышают склонность автомобильных бензинов к образованию углеродистых отложений в камере сгорания двигателя. Эти отложения увеличивают содержание в отработавших газах углеводородов и NO_x . Ароматические углеводороды способствуют образованию в отработавших газах канцерогенного бензола. Снижение доли ароматических углеводородов в бензине приводит к уменьшению содержания токсичных продуктов в отработавших газах.

Бензол также является природным компонентом сырой нефти и продуктом процесса каталитического риформинга, являющегося основным источником высокооктановых компонентов бензинов. Ограничение содержания бензола в бензине – это прямой способ ограничить его поступление в атмосферу в результате испарения и с отработавшими газами.

Бензол, самый легкокипящий среди ароматических соединений, вреден для непосредственно работающих с ним людей: вызывает заболевание лейкемией и ограничение его в бензине (не более 1% об.) является по существу, единственным ограничением по компонентному составу автобензинов. При повышении содержания ароматических углеводородов (более 35-45%) происходит нагарообразование, как следствие, нарушение процесса сгорания и поверхностного воспламенения. В зарубежных исследованиях отмечалась линейная связь между содержанием бензола в бензине и его концентрацией во всех видах выбросов несгоревших углеводородов: отработавших газах, испарениях из топливной системы и при заправке автомобиля топливом. На каждый процент увеличения бензола в топливе содержание его в отработавших газах увеличивается на 0,7-0,8%; более 75% содержащегося в воздухе бензола поступает в него из отработавших газов автомобилей.

Из числа кислородсодержащих соединений, добавляемых в автомобильные бензины, предпочтительнее применение простых эфиров (МТБЭ) и этанола; использование метанола не допускается из-за его коррозионной агрессивности по отношению к металлам топливной системы и разрушение пластиков и эластомеров.

Постепенный переход к экологически чистому топливу осуществляется, несмотря на то, что в РБ и России соотношение вторичных (алкилирование, изомеризация, каталитический крекинг, гидрокрекинг, и т.д.) и первичных процессов переработки нефти очень низкое (таблица 5.2). Повышение октанового числа на НПЗ достигается путем использования различных добавок на основе МТБЭ, N-монометиланилина, органических соединений марганца и железа и по-прежнему – ароматических углеводородов в высокой концентрации.

Таблица 5.2 - Инфраструктура мощностей нефтепереработки регионов мира

Показатели	США	Западная Европа	Россия
1	2	3	4
Объем переработки нефти, млн. тонн в год	713	648	180
Процессы, %			
1. Первичная переработка	100,0	100,0	100,0
2. Вакуумная дистилляция	43,6	36,1	29,5
3. Общая мощность гидроочистки	60,3	47,5	25,0
4. Термический крекинг + висбрекинг	1,7	10,7	3,5
5. Каталитический крекинг	34,2	13,9	7,5
6. Каталитический риформинг	23,6	15,5	8,8
7. Коксование	10,1	2,1	1,8
8. Гидрокрекинг	8,1	3,2	0,6
9. Изомеризация	2,2	0,5	0,1
10. Алкилирование	5,6	0,8	0,1
11. МТБЭ + ТАМЭ	1,3	0,9	0,12
12. Глубина переработки, %	92,0	86,0	62

Несомненно, такое положение является паллиативным и в обозримом будущем должно быть исправлено, что потребует значительных инвестиций в нефтепереработку.

Качество реализуемых через АЗС автомобильных бензинов можно гарантировать только в случае строго соблюдения технологии их производства, квалифицированного контроля качества и соответствия его техническим требованиям, а также соблюдения необходимых условий транспортирования и хранения.

Таким образом, качество перспективных автомобильных бензинов с учетом эксплуатационных и экологических требований будет определяться:

- ✓ содержанием соединений серы на уровне 50 ppm со снижением его до 30 ppm;
- ✓ снижением содержания ароматических углеводородов до 35%, в том числе бензола до 1% за счет вовлечения в автомобильные бензины компонентов неароматического ряда имеющие высокие октановые числа (алкилат, изомеризат).
- ✓ снижением содержания олефиновых углеводородов до 18%;
- ✓ широким вовлечением в состав автомобильных бензинов оксигенатов, в первую очередь низкомолекулярных спиртов – этанола.

Эффективность использования таких бензинов обусловлена также широким применением каталитических нейтрализаторов отработавших газов.

В более отдаленной перспективе качество автомобильных бензинов будет определяться изменением структуры НПЗ в сторону строительства установок вторичных процессов, в первую очередь алкилирования и изомеризации, что приведет к кардинальному изменению компонентного состава бензинов.

Наиболее массовыми процесса получения высокооктановых компонентов бензинов (помимо бензина каталитического крекинга) являются жидкие продукты процессов риформинга и изомеризации бензиновых фракций.

5.1 Риформинг бензиновых фракций

Установки каталитического риформинга являются в настоящее время обязательным звеном почти каждого нефтеперерабатывающего завода. Основное назначение этого процесса - получение высокоароматизированных бензиновых фракций, которые используются в качестве высокооктанового компонента товарных бензинов или для выделения из них индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов. Кроме того, этот процесс является одним из основных производителей водорода на НПЗ.

Прямогонные бензиновые фракции имеют, как правило, невысокое октановое число. Это обусловлено их групповым составом. При содержании 50-70% парафиновых и 5-15% ароматических углеводородов в бензинах их детонационная стойкость обычно редко превышает 50 пунктов (табл. 5.3).

Таблица 5.3 Октановые числа углеводородов

Углеводород	Октановые числа		Углеводород	Октановые числа	
	М.М.	И.М.		М.М.	И. М.
н-Пентан	61,9	61,7	4-Метилгептан	33,0	26,7
Изопентан	90,3	92,3	2,4-Диметилгексан	69,9	65,2
н-Гексан	26,0	24,8	2,2,4-триметилпентан	100,0	100,0
2-Метилпентан	73,5	73,4	Метилциклопентан	80,0	91,3
3-Метилпентан	74,3	74,5	Циклогексан	77,2	83,0
2,3-Диметалбутан	94,3	101,7	Этилциклопентан	61,2	67,2
н-Гептан	0,0	0,0	Диметилциклопентаны	76,9	84,2
2-Метилгексан	46,4	42,4	Метилциклогексан	71,1	74,8
3-Метилгексан	55,0	52,0	Этилциклогексан	40,8	46,5
2,3-Диметилпентан	88,5	91,1	1,2-Диметилциклогексан	78,6	86,9
2,4-Диметилпентан	83,8	83,1	Бензол	—	115
н-Октан	-17	-19	Толуол	103,5	120
2-Метилгептан	23,8	21,7	п-Ксилол	109,6	116,4

Основные реакции каталитического риформинга.

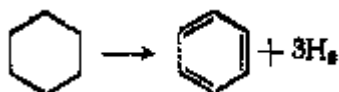
Бензиновые фракции разных нефтей отличаются по содержанию нормальных и разветвленных алканов (парафиновых углеводородов), пяти- и шестичленных циклоалканов (нафтеновых углеводородов), а также ароматических углеводородов. Однако распределение углеводородов в каждой из этих групп в достаточной мере постоянно, за исключением бензинов нафтеновых нефтей, добыча которых в мире весьма ограничена. Среди алканов преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные структуры. Содержание более разветвленных изоалканов относительно невелико. Нафтеновые углеводороды представлены преимущественно гомологами цикlopentана и циклогексана с одной или несколькими замещающими алкильными группами.

Каталитический риформинг - сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства.

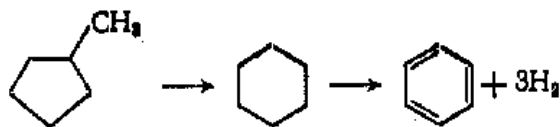
Основой процесса служат три типа реакций (дегидрирование и дегидроциклизация, изомеризация, гидрокрекинг).

1. Наиболее важны перечисленные ниже реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов. Все они протекают с поглощением значительных количеств теплоты.

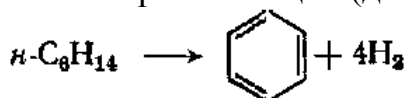
- Дегидрирование шестичленных циклоалканов.



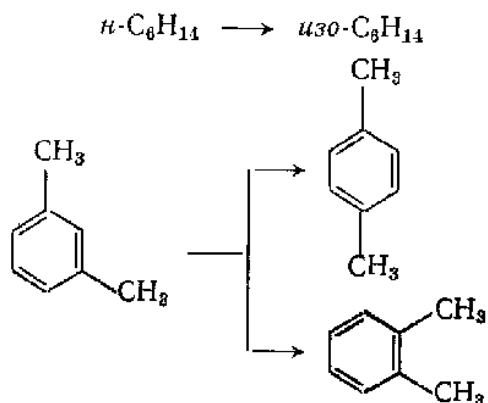
- Дегидроизомеризация пятичленных циклоалканов.



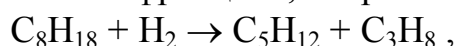
- Ароматизация (дегидроциклизация) алканов.



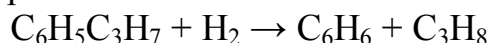
2. Изомеризация углеводородов - другой тип реакций, характерных для каталитического риформинга. Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных циклоалканов, изомеризации подвергаются как алканы, так и ароматические углеводороды:



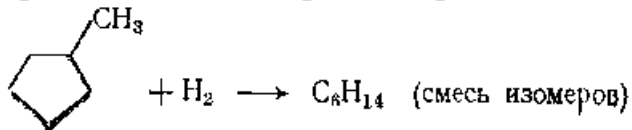
3. Существенную роль в процессе играют также реакции гидрокрекинга и гидрогенолиза. Гидрокрекинг парафиновых углеводородов, содержащихся, в бензиновых фракциях, сопровождается газообразованием



что ухудшает селективность процесса. С другой стороны, аналогичная реакция гидродеалкилирования алкилбензолов позволяет увеличить выход низкомолекулярных гомологов бензола, которые представляют наибольший практический интерес:



Протекают также реакции, приводящие к раскрытию циклопентанового кольца и к превращению пятичленных циклоалканов в парафиновые углеводороды различного изомерного строения



В условиях риформинга наблюдаются также и другие реакции, оказывающие существенное воздействие на активность и стабильность работы катализатора. К ним относятся реакции распада сернистых, азотистых, хлорсодержащих соединений, а также реакции, приводящие к образованию кокса на катализаторе.

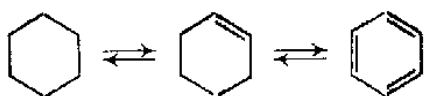
Образование кокса является результатом сложной группы химических реакций, ведущих к появлению тяжелых конденсированных ароматических углеводородов и полимеров. Образование таких продуктов с повышенным, по сравнению с другими продуктами, отношением C/H может быть результатом реакций дегидроциклизации, диспропорционирования, алкилирования, полимеризации олефинов.

Сырье с высоким концом кипения содержит больше полиароматических углеводородов и, таким образом, имеет повышенную тенденцию к коксованию. Так как полимеризации способствует высокая температура, то плохое распределение ее в реакторе, приводящее к образованию локальных зон высоких температур, способствует образованию кокса. Отложение кокса на катализаторе значительно уменьшает его активность и селективность.

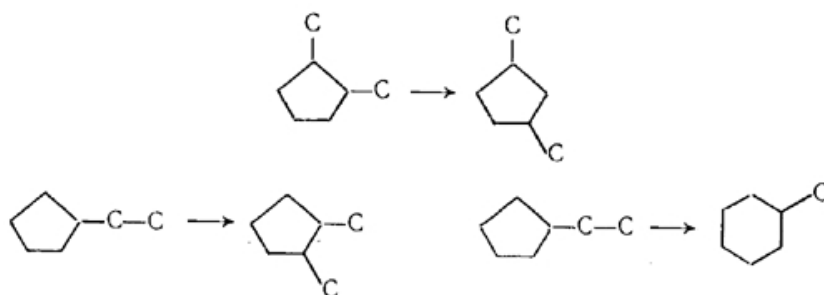
Так как наиболее важными из перечисленных выше основных реакций являются первые три, то рассмотрим их механизм.

Механизм основных реакций

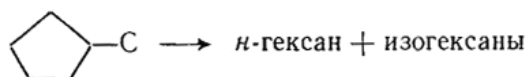
Реакции *дегидрирования циклогексана и его гомологов*, приводящие к образованию ароматических углеводородов, протекают на металлическом компоненте катализатора риформинга. Механизм реакции дегидрирования циклогексана включает последовательное отщепление двух атомов водорода с образованием адсорбированного на катализаторе циклогексена. Предполагается, что эта стадия реакции - лимитирующая. Далее происходит отщепление одного за другим остальных четырех атомов водорода, в результате чего образуется бензол.



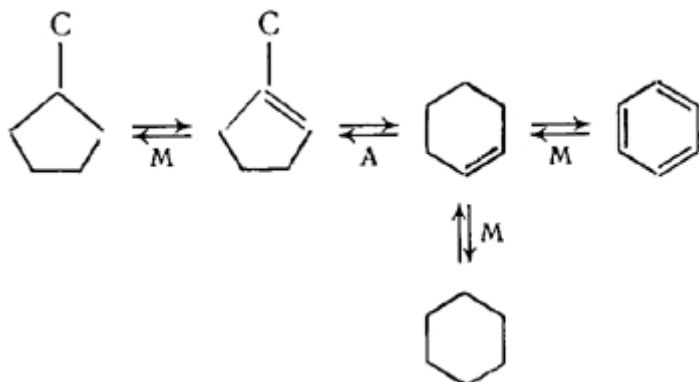
Превращения пятичленных циклоалканов представляют значительный интерес не только потому, что сырье каталитического риформинга содержит такие углеводороды. Весьма существенно то, что пятичленные циклоалканы играют важную роль в качестве промежуточных продуктов реакции при дегидроциклизации парафиновых в ароматические углеводороды. В условиях каталитического риформинга пятичленные циклоалканы подвергаются изомеризации и реакциям, приводящим к раскрытию циклопентанового кольца. Реакции изомеризации могут либо сопровождаться перегруппировкой алкильных заместителей, либо приводить к превращению пятичленных нафтенов в шестичленные:



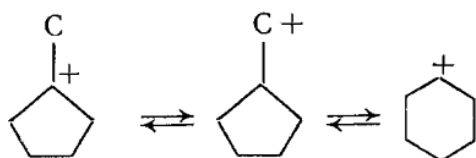
При осуществлении этой последней реакции на бифункциональном катализаторе риформинга, образующиеся при расширении цикла шестичленные циклоалканы подвергаются быстрому дегидрированию в ароматические углеводороды. Возможность достижения высокого выхода ароматических углеводородов зависит от селективности изомеризации пятичленных нафтенных углеводородов в шестичленные. Протекающие параллельно реакции раскрытия пятичленного кольца ухудшают селективность реакции изомеризации и ведут к образованию парафиновых углеводородов:



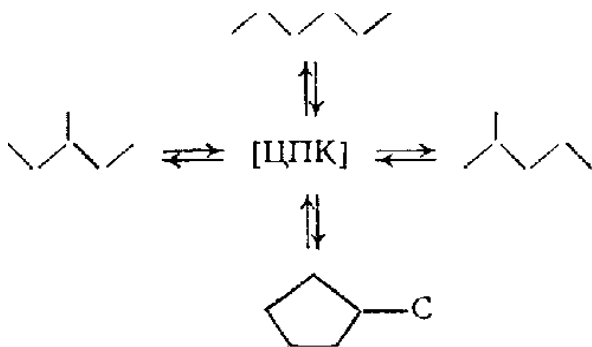
Реакция дегидроизомеризации метилциклопентана может быть схематически представлена следующим образом (М -металлические участки катализатора, А -кислотные):



Кислотно-катализируемая лимитирующая стадия реакции протекает по карбкатионному механизму:

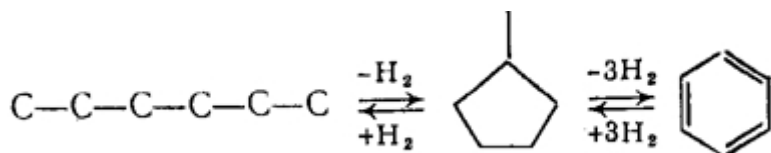


Ароматизация парафинов на бифункциональных алюмоплатиновых катализаторах в условиях риформинга - процесс сложный, включающий ряд последовательно и параллельно идущих реакций. Наряду с реакциями C_6 -дегидроциклизации, катализируемыми платиной, протекают также реакции циклизации под действием кислотного компонента катализатора. Образующиеся циклопентаны превращаются в ароматические углеводороды, подвергаясь дегидроизомеризации. Платина катализирует не только реакцию дегидроциклизации н-гексана в метилциклопентан, но также его гидрогенолиз и взаимное превращение изомеров гексана. Поскольку эти реакции обратимы, предполагают, что они протекают с образованием одного и того же циклического переходного комплекса (ЦПК) на поверхности платины:



С целью подавления активности катализаторов риформинга в реакциях гидрогенолиза углеводородов (разрыв $C-C$ связи и образование связи $C-H$) их подвергают осернению (обработке серосодержащими соединениями), что способ-

ствует улучшению их селективности и стабильности. Это подтверждается тем, что при каталитическом риформинге н-гексана на неосерненном катализаторе 0,6% Pt/ γ -Al₂O₃ первичными продуктами реакции являются бензол и метилциклопентан. Реакции C₅- и C₆-дегидроциклизации гексана протекают параллельно. Иначе проходит реакция образования бензола на том же катализаторе, но подвергнутом осернению. Результаты кинетических исследований говорят о том, что в этом случае реакция является последовательной:



В настоящее время считается, что парафиновые углеводороды подвергаются дегидроциклизации на катализаторах риформинга по бифункциональному механизму: дегидрирование протекает на платине (металлическая функция), а циклизация образовавшихся непредельных углеводородов на кислотных участках носителя.

Таким образом, основные реакции риформинга стимулируются либо кислотной функцией матрицы (носителя), либо металлом:

Реакция	Стимулируется:
дегидрирования	металлической функцией
дегидроциклизация	металлической и кислотной функцией
изомеризация	кислотной функцией
гидрогенолиз	металлической функцией
гидрокрекинг	металлической и кислотной функцией

Исходя из механизма основных реакций, можно сделать вывод, что в составе катализатора риформинга должны присутствовать как кислотные компоненты, так и активный металл.

Состав, строение и свойства катализаторов риформинга

Катализатор для процесса риформинга должен обладать способностью, с одной стороны, осуществлять реакции дегидрирования шестичленных нафтенных углеводородов, а, с другой стороны, ускорять реакции циклизации и изомеризации. То есть он должен быть бифункциональным.

В настоящее время подавляющее большинство установок каталитического риформинга работает с использованием би- и полиметаллических катализаторов. Их основными составными частями являются носитель и активный компонент.

Важное значение в каталитических системах играет носитель активного вещества или как его еще называют – *матрица*. Матрица должна обеспечивать сохранение каталитических свойств катализатора в условиях высоких темпера-

тур, предохранять его от воздействия каталитических ядов, создавать определенную форму, гранулометрический состав и необходимую механическую прочность частиц, обеспечивать доступность активных металлов для молекул сырья. Вещество матрицы способствует равномерному распределению активных 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. Молекулы оксида алюминия, соединяясь между собой, образуют частицы твердой фазы преимущественно сферической формы с эффективным диаметром порядка 3-8 нм. Срастаясь, они формируют гидрогель, в котором в промежутках между частицами твердой фазы находится вода или водные растворы не прореагировавших исходных компонентов. При сушке гидрогеля вода удаляется, а структурная сетка из связанных между собой сферических частиц сохраняется. Поры этой структуры рассматриваются как зазоры между частицами. Матрица может быть мелкопористой (рис. 5.1, а), крупнопористой (рис. 5.1, б), а также содержать весь набор пор. Ее пористую структуру можно регулировать условиями осаждения компонентов (температура, скорость ее изменения, pH среды и т.д.). На химические и адсорбционные свойства матрицы в значительной мере оказывает влияние наличие гидроксильных групп ($=\text{Al}-\text{OH}$). Они занимают в основном положения, выходящие на ее внутреннюю и внешнюю поверхность. Количество этих групп можно регулировать температурой прокалки оксида алюминия. Чем выше ее значения, тем больше вероятность протекания реакции дегидроксилирования ($2\text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$).

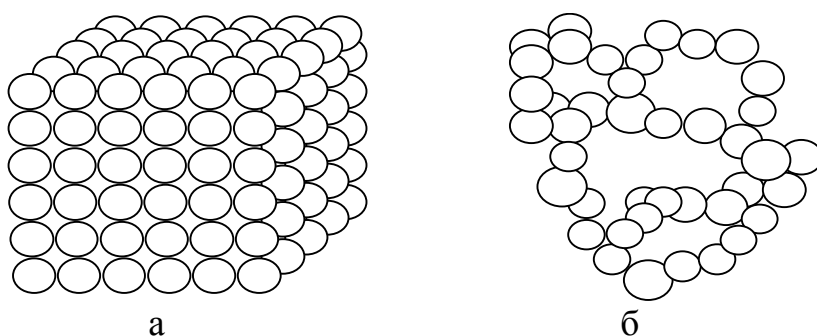


Рисунок 5.1 – Мелкопористая (а) и крупнопористая (б) структура матрицы катализатора риформинга

Достоинством оксида алюминия являются его термическая стабильность, относительная легкость получения и доступность сырья. Оксид алюминия получают прокаливанием гидроксидов алюминия: гиббсита, бойерита (тригидраты) и бемита, диаспора (моногидраты). Термическая обработка гидроксидов алюминия приводит к образованию различных форм оксида алюминия. Струк-

тура оксида алюминия зависит от типа исходного гидроксида, остаточного содержания воды, присутствия оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также условий термической обработки. Существует более десятка форм оксида алюминия. Прокалкой до 600°C получают γ -, η -, ρ -модификации, при 900 - 1000°C σ -, χ -, θ -модификации; при температуре выше 1000°C α -оксид (корунд). В промышленности обычно используется γ - (реже η - и ρ -) Al_2O_3 . Первичные кристаллические частицы размером 2-8 нм упакованы так, что образующиеся поры имеют либо щелевидную, либо бутылкообразную форму.

Дегидрирование шестичленных нафтеновых и дегидроциклизация парафиновых углеводородов - основное направление их превращения в условиях каталитического риформинга. Скорости дегидрирования шестичленных нафтеновых углеводородов на платиновых катализаторах риформинга весьма велики и намного превышают скорости их дегидрирования на других металлических и оксидных катализаторах (табл. 5.4).

Таблица 5.4 Сравнительная активность катализаторов в реакции дегидрирования циклогексана. Условия: 427°C , 0.7 МПа

Катализатор	Активность, моль/(г с)	Катализатор	Активность, моль/(г с)
34% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5	1% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200
10% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	3	5% Ni/SiO_2	320
5% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	13	1% $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	890
5% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	13	0.5 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или 0,5% Pt/SiO_2 - Al_2O_3	1400-4000

Достаточно отметить, что скорость дегидрирования циклогексана на платиновых катализаторах в 500-1300 раз больше скорости той же реакции на алюмомолибденовом. В связи с этим во всех современных катализаторах риформинга в качестве основного активного компонента используется платина в металлической форме. Обычно содержание платины колеблется в них от 0,3 до 0,7% мас. При меньшем содержании платины уменьшается стабильность и устойчивость катализатора к действию ядов. При большем - обнаруживается тенденция к ускорению реакций деметилирования, раскрытия нафтеновых колец.

Введение рения (до 0,5%) - модификатора, позволяет уменьшить содержание платины в катализаторе до 0,25-0,4%. Рений способствует стабилизации катализатора, который может полностью восстанавливать свои свойства даже после многократных регенераций. Предполагается, что рений, имея более высокую температуру плавления, чем платина, препятствует укрупнению частиц

платины с течением времени. К недостаткам платино-рениевых катализаторов следует отнести их высокую чувствительность к каталитическим ядам. Поэтому в сырье ограничивается содержание (в ppm) серы - до 1, азота - до 1, воды - до 5 и металлов - до 5. Кроме рения модифицирующее действие на алюмоплатиновый катализатор оказывают (содержание - десятые доли %) такие металлы, как: германий, палладий, олово, иридий, вольфрам, рутений и др. Для промотирования алюмоплатинового катализатора можно использовать многие металлы I-VIII групп периодической системы элементов, исключая щелочные и щелочно-земельные. Однако по количеству имеющихся патентов резко выделяются палладий, германий, олово, иридий и, особенно, рений, что указывает на использование этих металлов для промотирования промышленных катализаторов риформинга. Вероятно, нашли также практическое применение медь, кадмий, свинец, титан, а может быть и некоторые другие металлы.

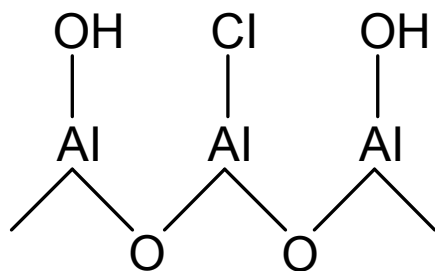
Используемые для промотирования металлы можно разделить на две группы. К первой из них принадлежат иридий и рений, хорошо известные как катализаторы гидро-дегидрогенизации и гидрогенолиза. Другая, более обширная группа, промоторов, включает металлы, которые практически не активны в указанных реакциях. Такими металлами являются медь, кадмий, германий, олово, свинец и др. Некоторые из этих металлов (например, медь, свинец) давно известны как каталитические яды для платины. Однако их использование позволяет уменьшить необратимую дезактивация платины сернистыми соединениями, присутствующими в сырье процесса.

На протяжении последних лет патентная литература отразила стремление улучшить катализаторы риформинга за счет перехода от биметаллических к полиметаллическим каталитическим системам. Большей частью такие системы содержат, наряду с платиной, еще два элемента, из которых один принадлежит к первой группе Периодической системы, а другой - ко второй. Так, если алюмоплатиновый катализатор промотируют рением, то в катализатор вводят еще один из следующих металлов: медь, серебро, кадмий, цинк, индий, редкоземельные элементы (лантан, церий, неодим и др.).

Для максимальной активности катализатора металл должен быть хорошо распределен (рассеян) на носителе и иметь возможно минимальный размер частиц (около $1 \cdot 10^{-6}$ мм). Высокая дисперсность и нанометровый размер частиц поддерживаются в течение службы катализатора и во время регенерации.

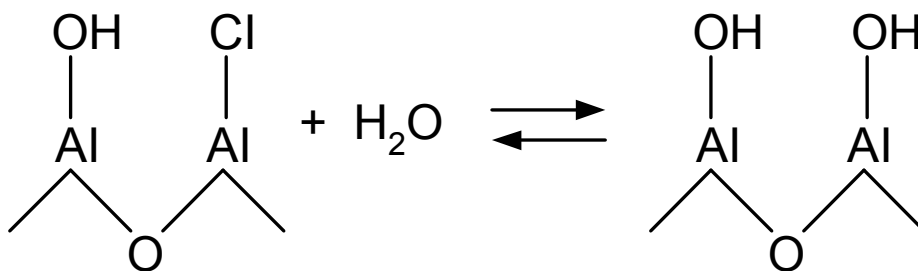
Кислотных свойств матрицы катализатора недостаточно для повышения скорости реакций циклизации и изомеризации алканов. Для их усиления очень часто в катализатор вводят кислотный промотор. В качестве его в полиметаллических катализаторах используется только хлор. Причем он может наноситься на матрицу как при синтезе и после регенерации, так и в процессе эксплуатации установки. При этом в сырье добавляют небольшое количество хлорсодержащих углеводородов (дихлорэтан, дихлорметан). Использование такой добавки к сырью позволяет компенсировать потерю кислотного промотора за счет «вымывания» его с поверхности матрицы. Массовое содержание хлора в современных катализаторах риформинга обычно составляет 0,8-1,1%.

Упрощенное изображение химической структуры основы катализатора после хлорирования таково:



Оптимальный уровень кислотности (который варьируется в зависимости от требуемых показателей) является функцией отношения связей -ОН к связям Cl- на поверхности катализатора. Это соотношение, в свою очередь, определяется содержанием воды и HCl в водородсодержащем газе (ВСГ). Оптимальный уровень кислотности достигается при содержании воды в ВСГ 15 – 25 ppm об.

Избыток воды в газе рецикла приводит к нарушению баланса ОН⁻ относительно Cl⁻ за счет вымывания хлора водой, избытку ОН⁻ и ослаблению активности катализатора, что схематично можно изобразить следующим образом:



И, наоборот, если количество воды в газе рецикла слишком низкое, катализатор становится слишком сухим и баланс ОН⁻ относительно Cl⁻ сдвигается к Cl⁻. Иными словами, катализатор перехлорирован (или пересушен). Перехлорирование катализатора может произойти из-за неконтролируемой добавки хлорорганического соединения. Если катализатор пересушен (он эксплуатировался некоторое время с дефицитом воды в ВСГ), то он будет проявлять очень высокую кислотную функцию, что проявится в повышенной активности в реакциях гидрокрекинга.

При переувлажнении катализатора (количество воды в ВСГ выше 50 ppm об.) может возникнуть ситуация, когда вода вытеснит хлор из первых реакторов в последний с последующим временным усилением кислотной функции и увеличением вклада реакций гидрокрекинга в этом реакторе.

Считается, что введение хлора активирует кислотные свойства катализатора риформинга. В то же время установлено, что от количества хлора на катализаторе экстремально зависит активность последнего. В зависимости от типа катализатора оптимальное количество хлора колеблется от 0,5 (для АП-64) до

1,1% (для КР-104, R-56, RG-582). При содержании хлора более 1,2% резко увеличивается доля реакций гидрокрекинга, снижается доля ароматизации и возрастает количество кокса на катализаторе. В последние годы появились сообщения об использовании в качестве матрицы катализаторов риформинга высококислотных цеолитов типа морденита. В этом случае от добавки кислотного промотора можно будет отказаться.

Каталитические яды классифицируются по двум категориям: временные и постоянные.

К временным ядам относятся те, которые можно удалить из катализатора без его выгрузки из реакторов риформинга. Наиболее распространенными из них являются сера, азот, вода, органические оксиды, галогены.

Сера является наиболее распространенным загрязнителем, находящимся в сырье. Максимально допустимая концентрация в сырье риформинга - 0,5 ppm масс. в пересчете на чистую серу.

Отравление вызывается сероводородом, либо образующимся при разложении на катализаторе сернистыми соединениями, которые содержатся в сырье. Сероводород реагирует с платиной с образованием сульфида:



и, следовательно, понижает активность катализатора, уменьшая общее количество активного металла.

Такая же реакция происходит между сероводородом и другими металлами катализатора, еще больше подавляя его активность. Это выражается в уменьшении выходов катализата, водорода, увеличении выхода газов и понижении перепада температуры в реакторах. При содержании сероводорода в газе ВСТ 5 ppm об. температура на входе в реактор должна быть снижена до 480 °С. Соответственно должен быть уменьшен расход сырья в реакторы риформинга для поддержания заданного уровня октанового числа катализата.

Азот встречается в сырье риформинга реже, чем сера. Его содержание в прямогонных бензинах незначительно. Максимально допустимая концентрация в сырье риформинга – 1,0 ppm масс. в пересчете на N₂. Отравление катализатора происходит аммиаком, который образуется при разложении соединений, содержащих органический азот. Аммиак, имеющий щелочную природу, реагирует с хлором, понижая кислотную функцию катализатора и образуя хлорид аммония (NH₄Cl). В результате происходит потеря хлора. Азотное загрязнение уменьшает кислотную функцию катализатора, что проявляется следующим образом:

- понижается октановое число катализата;
- увеличивается выход водорода;
- увеличивается перепад температуры в реакторах.

Кроме того, отложения хлорида аммония скапливаются в АВО, сепараторах.

Удаление азота осуществляется предварительной гидроочисткой сырья риформинга, поэтому его присутствие обычно вызвано низкой активностью катализатора предварительной гидроочистки.

При обнаружении азотного загрязнения необходимо:

- увеличить впрыск хлорорганического соединения в регенератор для увеличения уровня хлора в регенерируемом катализаторе CR 201 до $1,4 \div 1,5$ % масс..;
- не повышать октановое число катализата путем увеличения температуры на входе в реакторы. Это только увеличит потерю хлора.

Органические оксиды в условиях процесса риформинга превращаются в воду и углеводороды. Вода не является в полном смысле ядом, поскольку некоторое ее количество необходимо для активирования кислотной функции катализатора. Однако ее избыток ведет к снижению активности катализатора. Удаление лишней воды обычно достигается в отпарной колонне блока предварительной гидроочистки и адсорберах. Оптимальное ее содержание в ВСГ – $15 \div 25$ ppm об.

При росте содержания воды в ВСГ более 50 ppm об. температура на входе реакторы должна быть понижена с целью уменьшения вымывания хлора из катализатора. Приняты следующие значения:

50 ppm воды — температура не более 480 °C

100 ppm воды — температура не более 460 °C

В случае увеличения содержания воды в ВСГ также необходимо отрегулировать впрыск хлорорганического соединения для компенсации потерь хлора.

Иногда хлор и фтор присутствуют в сырой нефти из-за особенностей методов нефтедобычи. Максимально допустимые количества их в сырье риформинга: 0,5 ppm масс.. для фтора и 1,0 ppm масс.. для хлора.

Повышенное присутствие хлора в сырье меняет кислотную функцию катализатора и ускоряет реакции гидрокрекинга. Фтор обладает подобным действием. Хлор и фтор удаляются на этапе предварительной гидроочистки.

Постоянные яды - это загрязнители, которые необратимо разрушают катализатор. Они вызывают потерю активности, которая не может быть восстановлена даже регенерацией. При этом требуется замена катализатора. К ним относятся: мышьяк, свинец, медь, ртуть, железо, кремний, никель, хром. Металлы улавливаются на катализаторах предварительной гидроочистки.

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 его носителя (матрицы). Регенерация катализатора проводится путем их выжига в потоке, содержащем кислород, при повышенных температурах. Это способствует миграции и соответственно слиянию частиц металла. В результате этого актив-

ность катализатора полностью не восстанавливается. Выжиг кокса во время регенерации приводит к еще большему вымыванию хлора из катализатора. Поэтому требуется этап его оксихлорирования. Он катализаторов риформинга осуществляется подачей хлорорганического соединения (дихлорэтана).

Прокалку катализаторов проводят для достижения более равномерного распределения хлора на поверхности матрицы.

Для перевода металла катализатора из оксидной в металлическую форму проводят восстановление (циркуляцией водородсодержащего газа при повышенных температурах).

Целью сульфидирования является подавление высокой активации свежего или регенерированного катализатора в нежелательных реакциях гидрогенолиза. Сульфидирование проводят только для современных катализаторов риформинга с периодической регенерацией, например RG 582, R-56, R-86.

В настоящее время в мире существует большое число промышленных катализаторов риформинга. Основные фирмы производящие катализаторы риформинга – ЮОП, ФИН, Критерийон, Акзо-Нобель и др. Первые две из перечисленных выше являются наиболее значимыми в настоящее время.

Достаточно значительными производителями катализаторов являются в последние годы Китай, Япония и Россия.

Технология синтеза катализаторов риформинга постоянно развивается. Их свойства все более и более оптимизируются. Каждый год производящие их фирмы заявляют об освоении выпуска улучшенных промышленных образцов. Это неудивительно, так как катализатор является одной из наиболее важных составляющих процесса.

Сырьё, параметры и продукты каталитического риформинга.

На установках каталитического риформинга получают углеводородный газ, ароматизированный бензин (стабильный катализат риформинга), водородсодержащий газ. Выход и состав продуктов процесса зависят от свойств катализатора, исходного сырья и взаимосвязанных параметров процесса: температуры, давления, объемной скорости подачи сырья, кратности циркуляции водородсодержащего газа по отношению к сырью.

Сырьё процесса риформинга и его подготовка.

В качестве сырья каталитического риформинга применяют бензиновые фракции с началом кипения 60°C и выше и концом кипения не выше 180°C. Фракции, выкипающие ниже 60°C, нет смысла подвергать риформированию, так как в них не содержится ни циклоалканов, ни алканов, способных перейти в арены (ароматические углеводороды), а есть только углеводороды с числом атомов углерода менее шести, превращающиеся в условиях процесса в углеводородный газ. Это балластные фракции, повышающие нагрузку установки, увеличивающие выход газа, при этом на газообразование расходуется водород. Утяжеление фракционного состава сырья выше 180°C 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°C и 105 - 180°C; для получения индивидуальных углеводородов: бензола - фракцию 60 - 85°C, толуола - 85 - 105°C, ксилолов - 105 - 140°C; смеси бензола, толуола, ксилолов - 62 - 140°C, а при одновременном получении аренов и высокооктанового бензина - фракцию 62 - 180°C.

Углеводородный состав сырья оказывает влияние на выход катализатора риформинга и содержание в нем аренов, а также на выход водорода в процессе риформинга и на тепловой эффект реакции. Чем больше циклоалканов и аренов содержится в сырье, тем выше выход бензина риформинга. Это связано с тем, что скорость реакций дегидрирования циклоалканов во много раз больше скорости дегидроциклизации алканов. В результате на катализаторе в первую очередь протекают превращения нафтеновых углеводородов (рис 5.2).

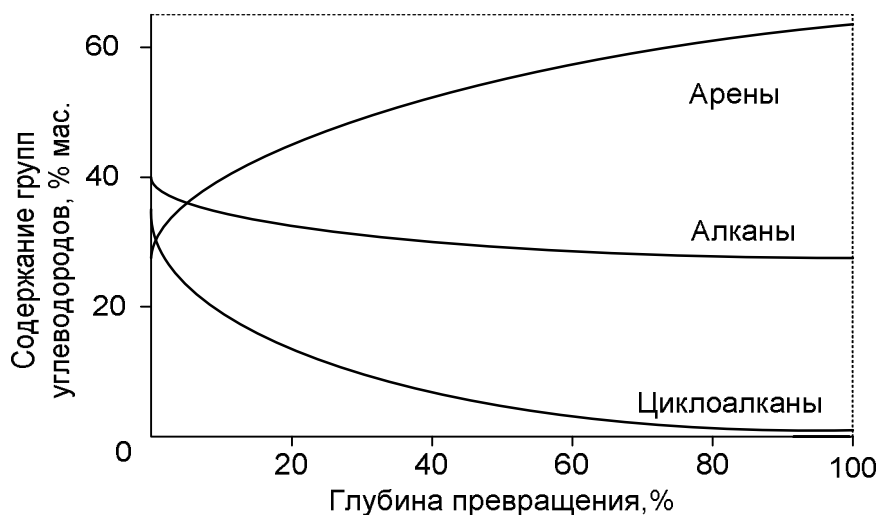


Рис. 5.2 Изменение содержания групп углеводородов в процессе каталитического риформинга.

В ряду циклогексаны, цикlopентаны и алканы скорость ароматизации снижается. При одних и тех же условиях циклогексаны успевают превратиться в ароматические углеводороды практически полностью, в то время как цикlopентаны и алканы всего на 10-15 % (рис. 5.3). В результате чего в первом реакторе риформинга в основном протекает реакция дегидрирования нафтеновых углеводородов.

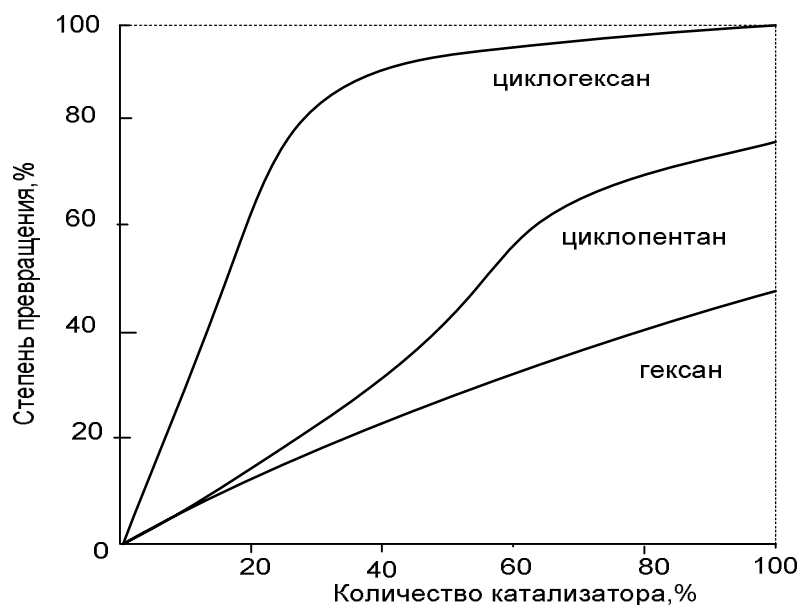


Рис. 5.3 Зависимость степени превращения углеводородов C_6 от массы катализатора в процессе риформинга

Легкие фракции имеют незначительное содержание нафтеновых и ароматических углеводородов и, следовательно, высокое содержание алканов C_6 . Их циклизация более сложна, чем циклизация алканов C_7 или C_8 (рис. 5.4).

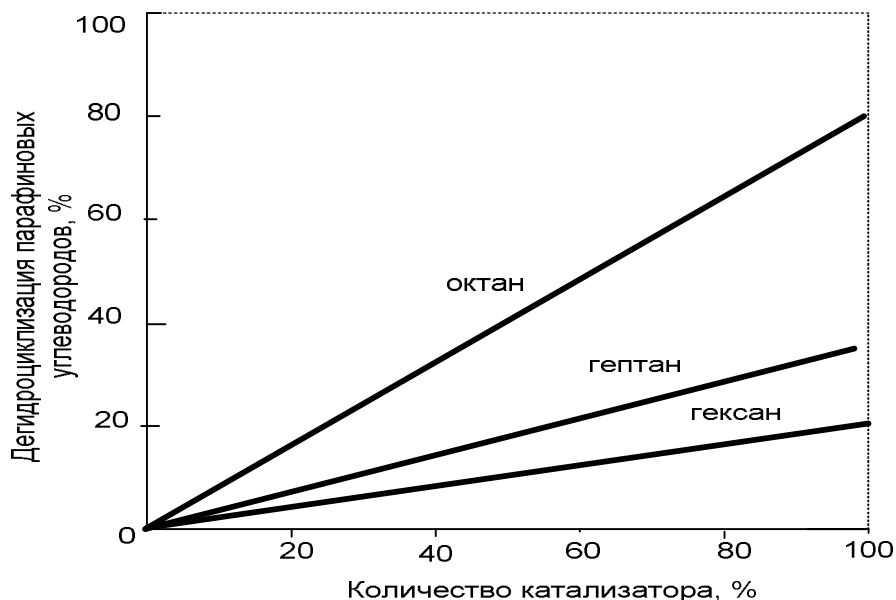


Рис 5.4 Зависимость степени превращения парафиновых углеводородов $C_6 - C_8$ от массы катализатора в процессе риформинга

Кроме того, пятичленные нафтеновые углеводороды тем быстрее подвергаются ароматизации, чем больше атомов углерода входит в состав их молекул (рис. 5.5).

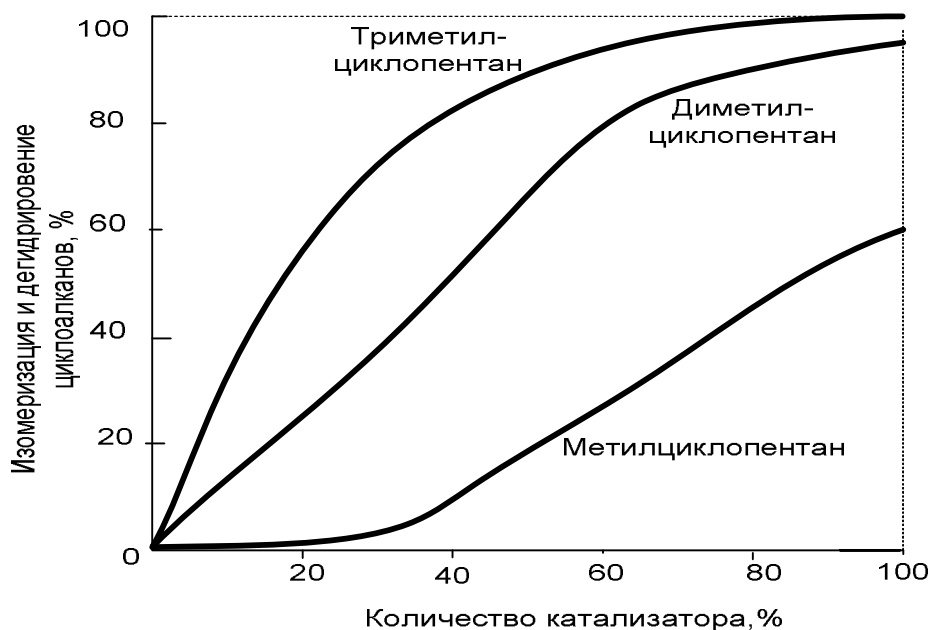


Рис. 5.5 Зависимость степени превращения циклопентанов C₆ – C₈ от массы катализатора в процессе риформинга

Отсюда, при постоянных параметрах процесса, чем ниже начальная точка кипения сырья, тем ниже выход водорода и ароматических углеводородов (соответственно ниже октановое число катализата). Для поддержания определенного октанового числа катализата риформинга при облегчении сырья параметры процесса должны быть жестче (выше температура и ниже давление).

Тяжелые фракции имеют высокое содержание нафтеновых и ароматических углеводородов, поэтому для получения хороших результатов при их риформинге не требуется жесткого режима работы. Однако в этих фракциях присутствует больше полициклических соединений, увеличивающих вероятность отложения кокса на катализаторе.

Перед проведением процесса сырье необходимо предварительно подготовить. Содержание в сырье сернистых соединений должно быть минимальным. Наиболее чувствительны к ним платиновые катализаторы. 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 определенных фракций бензинов в зависимости от назначения процесса. При гидроочистке из сырья удаляют примеси (сера, азот и др.), отравляющие катализаторы риформинга. При перера-

ботке бензинов вторичного происхождения их подвергают также гидрированию для удаления непредельных углеводородов. Важное значение при этом имеют способы хранения сырья, которые во многих случаях определяют работоспособность оборудования и катализаторов блоков гидроочистки.

Влияние основных условий на процесс предварительной гидроочистки бензиновых фракций

Процесс гидроочистки основывается на реакции гидрогенизации, в результате которой органические соединения серы, кислорода и азота превращаются в углеводороды, сероводород, воду и аммиак. Подробно эти реакции были рассмотрены в предыдущей теме.

Сернистые соединения в прямогонных бензиновых фракциях представлены меркаптанами, сульфидами, дисульфидами, полисульфидами и тиофенами. Кроме того, не исключено наличие элементарной серы, образующейся при термическом разложении сернистых соединений в процессе перегонки нефти и в результате окисления сероводорода при контакте с воздухом.

В зависимости от строения, сернистые соединения превращаются в процессе гидроочистки в парафиновые или ароматические углеводороды с выделением сероводорода:

Легче всего гидрируются алифатические (меркаптаны, сульфиды и др.) сернистые соединения и труднее – тиофены. С увеличением средней молекулярной массы и температуры кипения бензиновых фракций уменьшается скорость реакций гидрообессеривания. Это вызвано изменением типа сернистых соединений, присутствующих в них.

Азотистые соединения в бензиновых фракциях представлены в основном пирролами, пиридинами, аминами, а в высококипящих бензиновых фракциях – хинолинами; также возможно присутствие и других типов азотистых соединений. Содержание азотистых соединений в прямогонных бензиновых фракциях незначительно. В бензиновых фракциях вторичного происхождения их концентрация значительно выше (в $5 \div 10$ раз).

В процессе гидроочистки азотистые соединения превращаются следующим образом:

Кислородсодержащие соединения - спирты, эфиры, фенолы - в условиях гидроочистки превращаются в углеводороды и воду. Наиболее стойкие из этих соединений - фенолы.

Реакции гидрогенолиза сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений в условиях процесса гидроочистки (в присутствии катализатора при температуре от 300 до 400 °С и парциальном давлении водорода от 1,0 до 3,0 МПа) приводят к практически полному удалению серы, азота и кислорода в виде сероводорода, аммиака и воды.

В процессе гидроочистки одновременно с вышеописанными протекают также реакции с участием углеводородов (изомеризация, гидрирование непредельных, частичное дегидрирование нафтеновых и дегидроциклизация парафиновых углеводородов и др.).

Непредельные углеводороды гидрируются, превращаясь в соответствующие парафиновые углеводороды. Содержание непредельных углеводородов в сырье установок каталитического риформинга (до гидроочистки) не должно превышать 2 % масс., так как они при высоких температурах быстрее углеводородов других классов образуют кокс, который откладывается в змеевиках печей и на катализаторе. Их остаточное содержание в гидрогенизате не должно превышать 0,5 % мас. Особенно нежелательно присутствие в сырье диеновых и ацетиленовых углеводородов.

В прямогонных бензинах могут присутствовать в небольших количествах органические соединения, имеющие в своем составе галогены (обычно хлор) и некоторые металлы (свинец, медь, мышьяк и др.). Примеси металлов при попадании на катализатор риформинга, накапливаются на нем и вызывают его необратимую дезактивацию.

Нерегулируемое и чрезмерно большое поступление галогенов (хлора) на катализатор риформинга приводит к аномальному усилению его кислотной функции и способствует развитию реакций крекинга, что ускоряет закоксовывание катализатора. В процессе гидроочистки соединения, содержащие металлы и галогены, также разрушаются. Металлы отлагаются на катализаторе гидроочистки, а образующийся хлористый водород удаляется в отпарной колонне. Одновременное присутствие хлористого водорода, сероводорода и паров воды в дистиллятном потоке этой колонны может вызвать ускорение процессов коррозии в соответствующем холодильном оборудовании. Содержание указанных примесей обычно резко возрастает при переработке бензиновых фракций вторичных процессов.

Основные реакции, протекающие в процессе гидроочистки являются экзотермическими (идут с выделением теплоты), но поскольку содержание примесей в прямогонном бензине незначительно, процесс его гидроочистки не сопровождается значительным повышением температуры газопродуктовой смеси.

Глубина гидроочистки бензиновой фракции зависит от температуры процесса, парциального давления водорода, объемной скорости подачи сырья, кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) к сырью и свойств применяемого катализатора, на стабильность работы которого влияют температура, давление и соотношение расхода ВСГ к расходу сырья.

Температура. С ее увеличением глубина и скорость реакций гидрообессеривания и гидрирования непредельных углеводородов возрастает. Однако, при температурах выше 420°C увеличивается интенсивность реакций гидрокрекинга. При этом снижается выход жидких продуктов, увеличивается отложение кокса на катализаторе и сокращается срок его службы. Оптимальная температура процесса гидроочистки зависит от состава сырья. При переработке прямогонных бензиновых фракций оптимальным диапазоном температур является 290 ÷ 360 °C. В начале рабочего цикла (на высокоактивном катализаторе) устанавливается минимальная температура, обеспечивающая необходимую степень очистки сырья. Повышение температуры производится для компенсации снижения активности катализатора и поддержания заданной глубины очистки.

Преждевременное повышение температуры ускоряет закоксовывание катализатора, не увеличивая существенно глубины очистки.

Давление. При повышении общего давления в системе растет парциальное давление водорода, способствующее увеличению глубины гидроочистки, что связано с ростом концентрации реагентов в единице объема. При этом межрегенерационный период работы и срок службы катализатора возрастает. Оптимальный диапазон давления при гидроочистке $2,0 \div 4,0$ МПа.

Объемная скорость подачи сырья. Объемной скоростью называется отношение объема сырья, подаваемого в реактор за один час, к объему катализатора, находящегося в реакторе:

$$U = \frac{Y}{V}$$

где U - объемная скорость, ч^{-1} ;
 Y - расход сырья, $\text{м}^3/\text{ч}$;
 V - объем катализатора, м^3 .

С увеличением объемной скорости уменьшается время пребывания сырья в реакторе, то есть время контакта молекул сырья с катализатором. В случае уменьшения объемной скорости (увеличения времени контакта сырья и катализатора) увеличивается глубина гидроочистки сырья. В зависимости от состава сырья и требуемой глубины очистки, объемная скорость процесса может лежать в пределах от $2,0$ до $7,0 \text{ ч}^{-1}$.

Для легких, более термически стойких нефтепродуктов, уменьшение глубины гидроочистки при повышении объемной скорости компенсируется за счет повышения температуры.

Активность катализатора. Чем выше активность катализатора, тем с более высокой объемной скоростью можно проводить процесс и глубже очищать сырье. Для определения активности катализатора сравнивают его обессеривающую способность с обессеривающей способностью эталонного образца. Испытания проводят на пилотной установке по специальной методике. Индекс активности рассчитывают по формуле:

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

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

Для повышения активности катализатора гидроочистки после регенерации, то есть для перевода металла катализатора из менее активной оксидной формы в более активную сульфидную, проводится его осернение сероорганическими соединениями или водородсодержащим газом с большой концентра-

цией сероводорода. Со временем активность катализатора падает за счет отложений на его поверхности и в пористой структуре кокса. Частичную регенерацию катализатора гидроочистки можно провести гидрированием коксовых отложений путем циркуляции водорода при температуре $400 \div 420$ °С. Однако при этом возможен переход металла из сульфидной формы в металлическую. Поэтому требуется значительная осторожность при использовании данного способа. Кроме того, такая регенерация не эффективна, если коксообразование произошло в результате падения давления в системе или превышения температуры выше допустимой. **Поэтому даже кратковременное снижение давления в системе, превышение температуры процесса, прекращение циркуляции водородсодержащего газа недопустимо.** В этих случаях, для восстановления активности катализатор подвергается паровоздушной регенерации.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа. Соотношение между объемом водородсодержащего газа при 0°С и 0,1 МПа и объемом сырья при 20°С, поступающих в реактор, называется кратностью подачи (или кратностью циркуляции) водородсодержащего газа. При стехиометрических соотношениях водород/сырье реакции гидрирования сернистых соединений могут протекать практически нацело, но скорость их будет очень мала из-за низкого парциального давления водорода. Поэтому процесс проводят при избытке водорода. *Количество подаваемого циркулирующего водородсодержащего газа (в нормальных метрах кубических, нм³) приходящегося на 1 м³ жидкого сырья, называется кратностью циркуляции.* Кратность циркуляции ВСГ при гидроочистке бензиновых фракций не должна быть ниже 90 нм³/м³ сырья.

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.

В результате предварительной гидроочистки получается гидрогенизат, пригодный для использования в блоке риформинга. При применении би- и полиметаллических катализаторов риформинга к нему предъявляются следующие требования.

Фракция 62-180°С

Массовая доля серы, %, не более	0,00005
Массовая доля азота, %, не более	0,0001
Содержание воды, % масс., не более	0,002
Массовая доля непредельных углеводородов, %, не более	0,5
Фракционный состав:	
•температура начала перегонки, °С, не ниже	68
•50% перегоняется при температуре, °С, не выше	125
•температура конца кипения, °С, не выше	180

Фракция 80-180°C

Фракционный состав:

•температура начала перегонки, °C не ниже	80
•50% перегоняется при температуре, °C не выше	125
•температура конца кипения, °C не выше	180
Массовая доля серы, %, не более	0,00005
Массовая доля азота, %, не более	0,0001
Содержание воды, % масс., не более	0,002
Массовая доля непредельных углеводородов, %, не более	0,5

Влияние основных условий на процесс каталитического риформинга

Основные параметры процесса:

температура в зонах реакции, °C	470 ÷ 530
давление на выходе из последнего реактора риформинга, МПа (изб). В знаменателе приведены данные для четвертого реактора секции 200 ЛК-6У №2	1,9-2,0/1,2 ÷ 1,40
объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,1 ÷ 1,5
кратность циркуляции ВСТ, нм ³ /м ³ сырья	900 ÷ 1300
мольное отношение водород/углеводород	не менее 4

Температура на входе в реакторы является основным регулируемым параметром процесса и должна поддерживаться на минимально возможном уровне, обеспечивающим получение катализата с заданным содержанием ароматических углеводородов. Она оказывает значительное влияние на скорость протекающих реакций, что, в конечном счете, определяет выход целевых продуктов. При увеличении температуры выход катализата снижается, а степень его ароматизации, и соответственно октановые числа, возрастают. Повышение температуры, наряду с увеличением выхода аренов, ускоряет реакции расщепления углеводородов, главным образом парафиновых. Температура на входе в реакторы при проведении процесса не должна превышать 530 °C. За счет протекания реакций, осуществляющихся с поглощением теплоты, в реакторе происходит снижение температуры. Перепад температуры по слою реактора может достигать 50-70°C. Он определяется тепловым эффектом реакций, протекающих в реакторе.

Тепловой эффект реакции в процессе риформинга зависит главным образом от содержания в сырье циклоалканов, так как именно реакции дегидрирования циклоалканов сопровождаются интенсивным поглощением теплоты. Если для алканового сырья отрицательный тепловой эффект составляет 295 - 364, то для циклоалканового 410 - 670 кДж на 1 кг сырья.

Поскольку теплота реакции отнимается от тепловой энергии газо-сырьевой смеси, температура последней падает. Поэтому к реакционной смеси, чтобы обеспечить приемлемые для процесса условия, необходимо подводить теплоту. Это обстоятельство вынуждает распределять катализатор в несколько реакторов и между ними подогревать газо-сырьевую смесь в секциях печи. В первых реакторах поглощение теплоты наиболее велико, так как содержание циклоалканов в сырье наибольшее, в последних - наоборот. Чтобы сделать подвод тепла более равномерным, катализатор размещают в нескольких реакторах неравномерно: в первом по ходу сырья реакторе - наименьшее количество катализатора, в последнем - наибольшее. В итоге, на общую глубину ароматизации влияют не только параметры процесса и содержание в сырье нафтеновых углеводородов, но и правильное распределение катализатора между реакторами. Соотношение загрузки катализатора по реакторам в зависимости от состава сырья может быть 1,5: 3,5: 5, или 1: 2: 4 или 1: 3: 7 и др.

Перепад температуры в реакторах риформинга определяется суммарным тепловым эффектом протекающих реакций. Общий тепловой эффект зависит от соотношения этих реакций на данной ступени риформинга:

Ступени риформинга	R-1	R-2, R-3	R-4
Преобладающие реакции	Дегидрирование нафтенов	Дегидрирование нафтенов	Гидрокрекинг
		Дегидроциклизация парафинов	Дегидроциклизация
		Гидрокрекинг	Изомеризация
		Изомеризация	

Температурный перепад, особенно в первой ступени риформинга, может служить характеристикой активности катализатора. По мере отработки катализатора и накопления в нем кокса, понижения концентрации водорода в циркулирующем ВСТ суммарный перепад температуры в реакторах снижается. Однако в некоторых случаях понижение перепада температуры в реакторах может свидетельствовать о чрезмерном содержании хлора на катализаторе.

Высокая температура процесса способствует в большей степени протеканию нежелательных реакций, сопровождающихся повышенным коксо- и газообразованием, чем желательных. Однако регулируемый постепенный подъем температуры в течение периода между регенерациями катализатора необходим для поддержания высокого октанового числа получаемого катализата. При этом его выход снижается.

Парциальное давление водорода в зоне реакции оказывает существенное влияние на процесс ароматизации. Результаты кинетических расчетов для реакции дегидрирования шестичленных нафтеновых углеводородов показывают, что в одинаковых условиях по мере возрастания после определенного предела парциального давления водорода степень их превращения падает. Процесс ароматизации парафиновых углеводородов также тормозится с увеличением

парциального давления водорода. В то же время, рост парциального давления водорода подавляет процесс коксообразования. Таким образом, влияние парциального давления водорода на выход ароматических углеводородов носит нелинейный экстремальный характер (рис. 5.6). Во всех случаях при повышении парциального давления водорода снижается содержание непредельных углеводородов в жидких продуктах реакции.

Общее давление Роль общего давления в процессе каталитического риформинга очень велика, так как при повышении давления (1 - 4 МПа) резко снижается скорость коксообразования. Одновременно повышение давления приводит к уменьшению выхода водорода, ароматических углеводородов и получаемого катализата (рис 5.7).

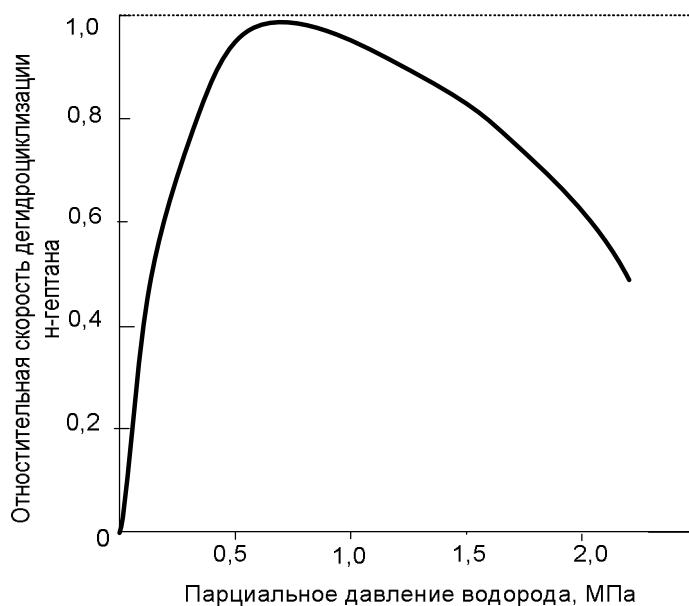


Рис. 5.6 Зависимость относительной скорости дегидроциклизации н-гептана от парциального давления водорода (при 471°С)

При более низком давлении их выход выше, но выше и коксообразование, следовательно, катализатор быстрее теряет активность, кроме того, растет скорость образования углеводородных газов.

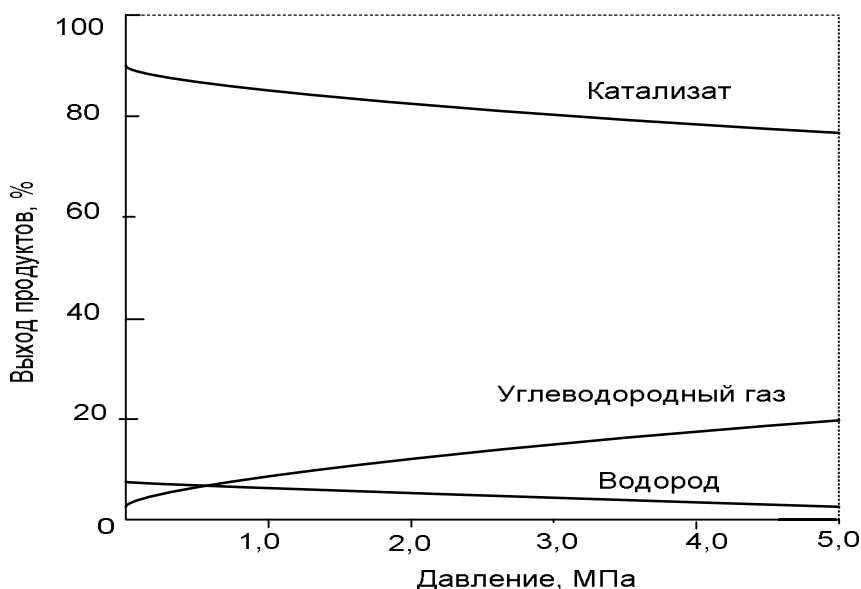


Рис 5.7 Изменение материального баланса риформинга бензиновых фракций при разном давлении в процессе (на входе в первый реактор).

Влияние объемной скорости подачи сырья. Выход ароматических углеводородов и концентрация их в продуктах зависят от объемной скорости подачи исходного сырья. С ее увеличением выход катализата возрастает, а степень ароматизации падает, что приводит к снижению суммарного выхода ароматических углеводородов в пересчете на исходное сырье и, соответственно, уменьшению октанового числа катализата. Однако это снижение в определенных пределах может быть скомпенсировано повышением температуры в реакторах риформинга.

При изменении расхода сырья всегда необходимо:

- сначала повышать расход сырья, а затем температуру на входе в реактор;
- сначала понижать температуру на входе в реактор, а затем понижать расход сырья.

Средняя объемная скорость подачи сырья составляет обычно $1 - 2 \text{ ч}^{-1}$. Слишком низкие объемные скорости не всегда экономичны, так как при этом необходимо увеличивать объем катализатора, загружаемого в реактора. Это целесообразно осуществлять лишь в определенных пределах.

Кратность циркуляции и концентрация водородсодержащего газа. Мольное соотношение водород/сырье (H_2/HC) определяется как отношение чистого водорода в ВСГ (моль/ч) к расходу сырья (моль/ч). От величины этого параметра зависит интенсивность коксообразования и, следовательно, стабильность и срок службы катализатора. Мольное отношение H_2/HC прямо пропорционально кратности циркуляции водородсодержащего газа в системе и концентрации водорода в нем. Процесс риформинга осуществляется в среде газа с концентрацией водорода от 80 до 73 % об. в начале и конце цикла соответственно.

Разбавление паров сырья водородом благоприятно влияет на продолжительность работы катализатора. Кратность циркуляции колеблется в пределах 800 - 1800 нм³ВСГ/м³ сырья (при нормальных условиях). Повышение кратности циркуляции связано с увеличением эксплуатационных расходов на топливо, воду, электроэнергию.

Таблица 5.5, приведенная ниже, суммирует влияние каждого независимого параметра на показатели процесса риформинга.

Таблица 5.5 Влияние основных параметров на показатели процесса риформинга.

Параметры	Направление изменения параметров	Показатели		
		ИОЧ	Выход катализатора	Образование кокса
Давление	увеличение	↓	↓	↓
Температура		↑	↓	↑
Объемная скорость		↓	↑	↓
H ₂ /НС		↓	↓	↓
Начало кипения сырья		↑	↑	↓
Конец кипения сырья		↑	↑	↑

Получаемая продукция, материальный баланс

Целевой продукцией каталитического риформинга является стабильный катализат, который служит базовым компонентом для получения товарных бензинов марок А-76, А-92, АИ-95 с повышенной температурой конца кипения, а также Нормаль-80, Регуляр-91, Премиум-95, Супер-98, А-76. Ниже приведены требования, предъявляемые к нему.

Кроме него к целевой продукции каталитического риформинга относится водородсодержащий газ, концентрация водорода в котором обычно изменяется в пределах 65-85% об. ВСГ направляется в блок предварительной гидроочистки каталитического риформинга, на секции 300 (гидроочистки керосиновой и дизельной фракций, гидроконверсии вакуумного газойля) и блок концентрирования водорода.

Углеводородный газ и головка стабилизации не являются целевой продукцией и направляются в качестве компонента сырья на секцию газотракционирования (400).

В таблицах 5.6 и 5.7 приведен материальный баланс и удельный расход энергоресурсов для установки риформинга Мозырского НПЗ.

Таблица 5.6 Материальный баланс секции 200 установки ЛК-6У №2 Мозырского НПЗ.

Поступило		Получено	
Наименование сырья	% масс.	Наименование продукта	% масс
Фракция 80-180°C	100	Стабильный катализат	80,92
		Избыточный ВСГ	7,97
		Углеводородный газ, в том числе:	7,08
		- с блока гидроочистки	2,54
		- с блока риформинга	4,54
		Нестабильная головка, в том числе	3,63
		- с блока гидроочистки	0,42
		- с блока риформинга	3,21
		Потери	0,4
ИТОГО	100	ИТОГО	100

Таблица 5.7 Удельный расход энергоресурсов в секции 200 установки ЛК-6У №2 Мозырского НПЗ.

Наименование энергоресурсов	Нормы расхода на 1 т сырья по проекту
Тепловая энергия, Гкал	0,1262
Электроэнергия, кВт*час	43,3
Химочищенная вода, м ³	0,003
Оборотная вода, м ³	19,797
Азот, м ³	3,21
Сжатый воздух, м ³	42,6
Топливо (мазут : газ = 45 : 55), кг.у.т.	94,9

Промышленное оформление процесса.

История развития.

Первая промышленная установка каталитического риформинга была введена в эксплуатацию в 1940 г. В качестве катализатора использовали окись хрома или окись молибдена, осажденные на окиси алюминия. Каталитический риформинг позволил получать из низкооктановых лигроиновых фракций бензин с октановым числом около 80. Огромное значение в развитии процесса сыграло то обстоятельство, что в годы второй мировой войны применение его позволило разрешить проблему снабжения химической промышленности толуолом для его последующего нитрования в тринитротолуол. В то время процесс назывался гидроформингом, и его основной особенностью является при-

менение алюмо-молибденового катализатора. Этот катализатор хоть и менее активен, чем платиновый, но не требует очистки сырья от серы.

В первые послевоенные годы установки гидроформинга перешли на получение высокооктановых бензинов, так как потребность в толуоле резко снизилась. В связи со столь же значительным сокращением потребности в авиационных бензинах несколько упал интерес к самому процессу каталитического риформинга.

В 1949 г. была сооружена первая установка платформинга, использовавшая платиносодержащий катализатор. Возможность работы продолжительное время без регенерации катализатора способствовала быстрому развитию процесса. Уменьшение доли низкооктановых бензинов в общем балансе нефтеперерабатывающей промышленности и потребность в высококачественном автомобильном топливе выдвинули процесс платформинга на одно из первых по значению мест. Другой не менее важной причиной успехов платформинга и родственных ему процессов явилось развитие промышленности органического синтеза, требующее дополнительных ресурсов сырья. Часть установок платформинга (риформинга) предназначена для производства концентратов бензола, толуола, ксилолов и этилбензола.

Существуют различные модификации промышленных установок риформинга. Различают, в частности, регенеративный и нерегенеративный процессы. В первом случае один из реакторов периодически отключается для регенерации катализатора; общая продолжительность пробега может при этом составлять более одного года. При нерегенеративном процессе запасные реакторы отсутствуют, и пробег заканчивается, когда активность катализатора заметно снижается. Это разделение условно, так как одна и та же установка может работать по схеме регенеративного процесса, если необходим жесткий режим, и обходиться без регенерации при умеренной жесткости процесса.

При умеренном давлении процесса требуется более частая регенерация. Так, при получении бензинов с октановым числом 80 - 90 (по исследовательскому методу) на некоторых установках платформинга рекомендуется рабочее давление 3,5 МПа, позволяющее работать от 6 месяцев до 1 года и более; при производстве же бензина с октановым числом выше 95 целесообразен вариант процесса под давлением 1,5 - 2,0 МПа, т. е. регенеративный.

Пожалуй, ни один из процессов нефтепереработки не имеет столько разновидностей, как каталитический риформинг. К числу регенеративных процессов относятся так называемые ультраформинг и пауэрформинг; в схему этих процессов включено от 4 до 6 реакторов, а продолжительность непрерывной работы реактора иногда составляет всего 5 - 6 суток. Однако частая регенерация не экономична. Нерегенеративные схемы распространены значительно шире; характерной для них является система из трех реакторов и двух ступеней промежуточного подогрева. В некоторых схемах для увеличения глубины превращения предусматривается извлечение ароматических углеводородов из дистиллята риформинга путем экстракции (рексформинг) или адсорбции (изоплюс) с возвратом парафино-нафтенной части в зону реакции в смеси со свежим сырьем.

реакторам с неподвижным слоем катализатора реактора с непрерывной регенерацией циркулирующего катализатора.

Аналогичные варианты модернизации разработаны фирмой ФИН. Одним из преимуществ процесса этой фирмы является возможность строительства установок в две очереди: сначала строится обычная полурегенеративная установка под низким давлением и при необходимости в последующем монтируется дополнительное оборудование для перехода на режим непрерывной регенерации. Вариант модернизации установок каталитического риформинга, сочетающий полурегенеративный и регенеративный тип технологии, ФИН рекламирует под названием «Дуалформинг» (рис. 5.9).

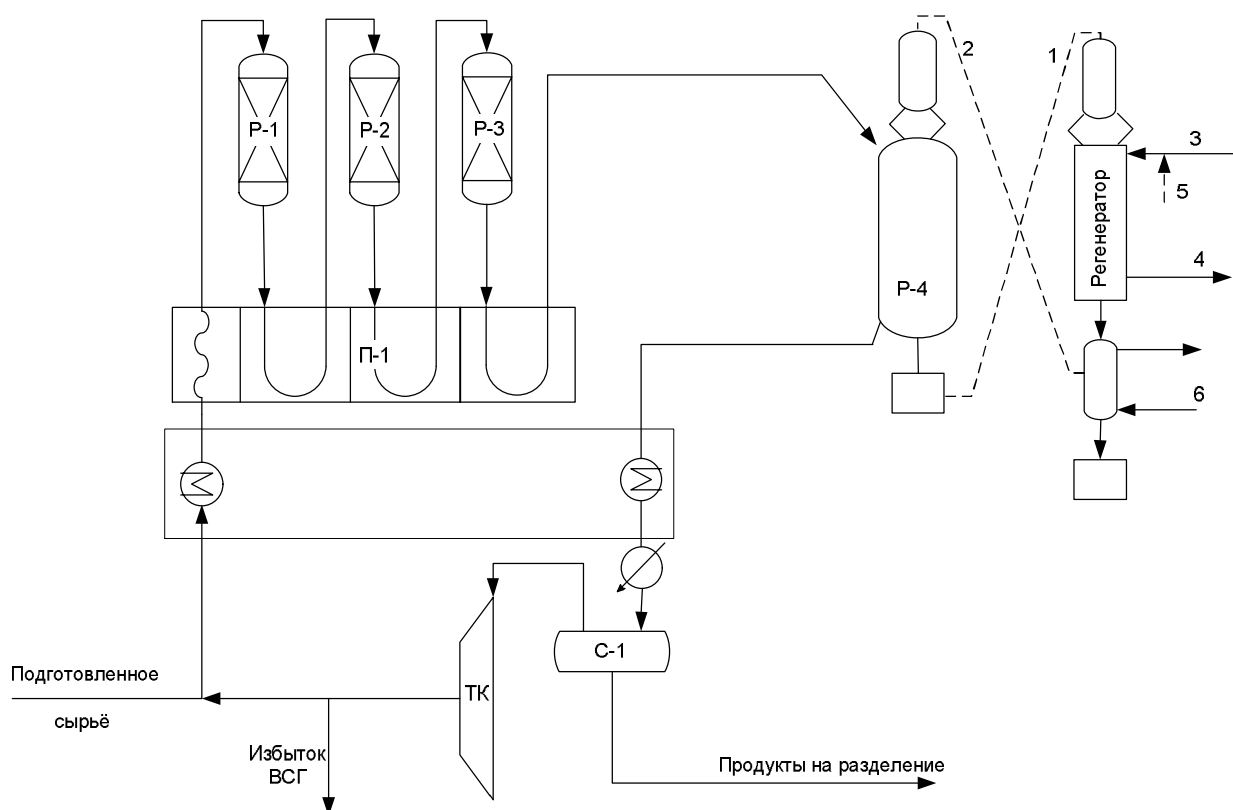


Рис. 5.9 Принципиальная технологическая схема реакторного блока установки «Дуалформинг»

Этот вариант модернизации осуществляется с минимальными потерями времени и максимальным использованием существующего оборудования с целью сокращения капитальных затрат.

Фирма ЮОП разработала аналогичную систему и она получила название "СайклХ".

Технологическая схема секции каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора

Технологическая схема блока предварительной гидроочистки

На секциях 200 установок ЛК-6У №1 и №2 блоки предварительной гидроочистки бензиновых фракций имеют схожие технологические схемы. Однако буквенное обозначение оборудования в них различается. В связи с этим при описании технологической схемы этих блоков будут использованы обозначения характерные для установки №1. Ее упрощенная технологическая схема приведена на рис. 5.10.

Сырье – фракция $80 \div 180$ °С – из промежуточных резервуаров поступает на прием сырьевых насосов Н-201, Н-202. Подпорные насосы Н-222, Н-222а в работу включаются по необходимости. Имеется возможность, приема сырья в секцию 200 минуя промежуточные резервуары по "жесткой связи" непосредственно из секции 100.

Сырье насосами Н-201, Н-202 двумя потоками поступает на смешение с водородсодержащим газом. Его расход по каждому потоку регулируется. Предусмотрена сигнализация и блокировка при уменьшении расхода сырья. При количестве сырья менее $25 \text{ м}^3/\text{ч}$ по каждому потоку закрываются клапаны на линии подачи сырья и задвижки - на подаче топлива в печь П-201, останавливаются сырьевые насосы Н-201, Н-202, Н-222, Н-222а.

Водородсодержащий газ поступает на смешение с сырьем из сепаратора избыточного водородсодержащего газа С-301 (В-212N) и частично от компрессоров ПК-303, 304. Его расход в блок предварительной гидроочистки регулируется и контролируется по показаниям приборов. Предусмотрена блокировка при снижении расхода водородсодержащего газа до $4000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ по каждому потоку, при этом:

- закрываются клапаны на линии подачи сырья;
- останавливаются насосы Н-201, Н-202, Н-222, Н-222а;
- закрываются электрозадвижки на подаче топлива в печь П-201.
- останавливается насос подачи химочищенной воды Н-228N А,В

Смесь сырья и водородсодержащего газа – газосырьевая смесь (ГСС) – нагревается в теплообменниках Т -201/1,2,3, Т -202/1,2,3 до температуры $235 \div 310$ °С газопродуктовой смесью (ГПП) из реактора Р-201 – (два параллельных потока). Затем ГСС поступает в печь гидроочистки П-201 для нагрева до температуры реакции $300 \div 340$ °С (в начале и конце цикла реакций соответственно).

Температура на выходе из печи П-201 регулируется клапанами, установленными на линиях подачи жидкого и газообразного топлива к форсункам печи. Значения данного параметра выводятся на дисплей компьютера в операторной. Предусмотрена сигнализация при достижении температуры выше 360 °С.

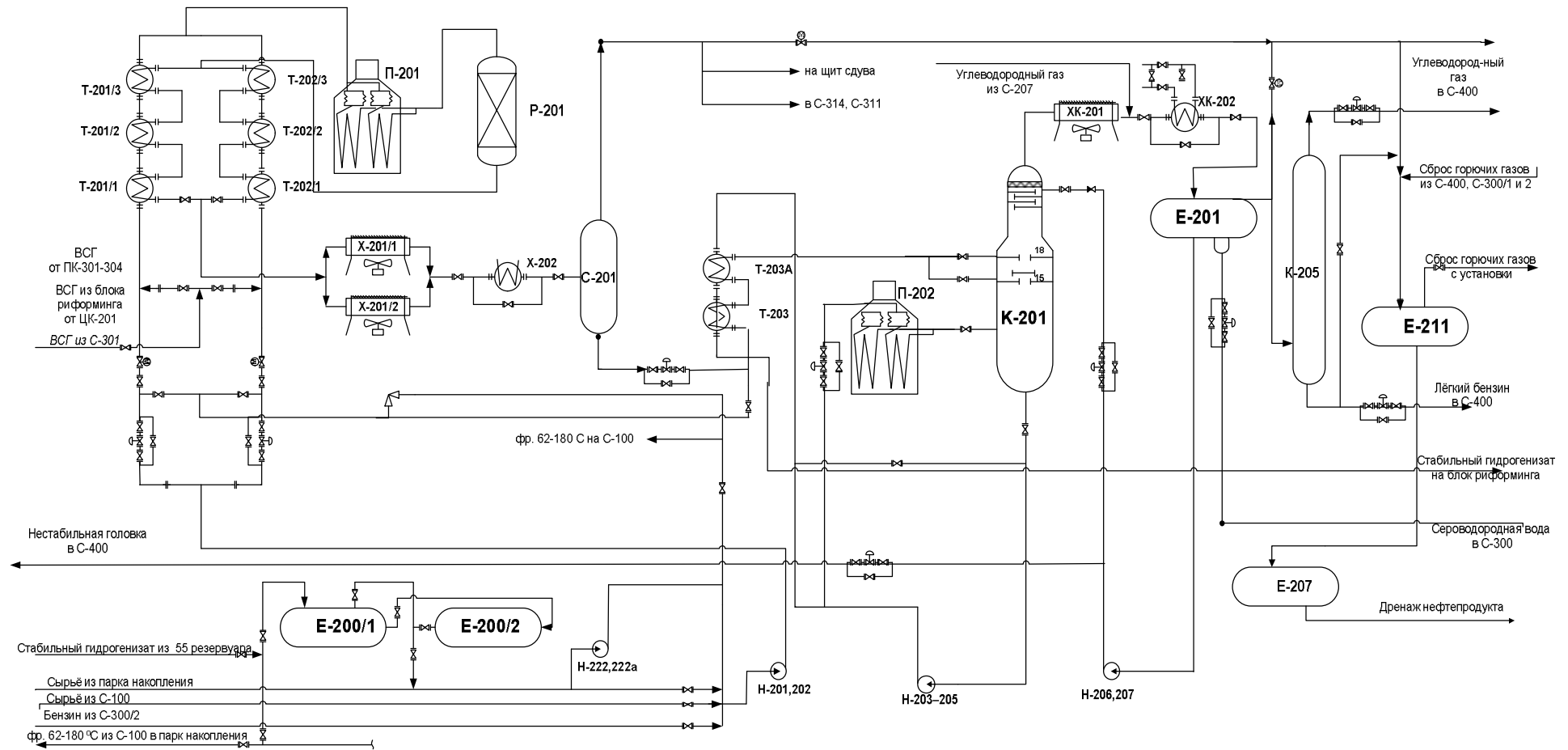


Рис. 5.10 Технологическая схема блока предварительной гидроочистки секции каталитического риформинга установки ЛК-6У

Подача водяного пара к форсункам печи регулируется регуляторами расхода с коррекцией по расходу мазута. Кроме того, контролируется температура дымовых газов на перевале и регулируется разрежение в печи.

В реакторе Р-201 при давлении 2,6 МПа и температуре $300 \div 340$ °С на катализаторе (в настоящее время катализатор фирмы Criterion) происходит гидрирование сернистых и азотистых соединений с образованием сероводорода и аммиака. В реакторе Р-201 контролируются температура по высоте (двумя многозонными термопарами) с выводом показаний на дисплей, давление на входе, перепад давления по слою катализатора. При перепаде 0,5 МПа и более предусмотрена световая и звуковая сигнализация. Газопродуктовая смесь из реактора Р-201 после теплообмена с газосырьевой смесью в теплообменниках Т-201/1.2.3, Т-202/1.2.3 поступает в воздушные холодильники Х-201/1,2 (работают параллельно). Для исключения отложения аммонийных солей в трубках воздушных холодильников и извлечения из газопродуктовой смеси гидроочистки аммиака, хлористого водорода и сероводорода, образующихся в ходе реакций в реакторе Р-201, предусмотрена подача в общий поток перед воздушными холодильниками турбинного конденсата или химочищенной (промывной) воды. подача промывной воды осуществляется насосами Н-228 Н/А,В из коллектора. В случае отложения аммонийных солей в теплообменниках Т-201/1 и Т-202/1 предусмотрена возможность их периодической промывки промывной водой. подача воды осуществляется также насосами Н-228Н/А,В.

Смесь газопродуктового потока и промывной воды проходит, воздушные холодильники, температура после них регулируется путем изменения частоты вращения лопастей вентиляторов.

Окончательное охлаждение газопродуктовой смеси до температуры $38 \div 40$ °С происходит в водяном холодильнике Х -202, а ее разделение на водородсодержащий газ, нестабильный гидрогенизат и промывную воду осуществляется в трехфазном сепараторе С-201 (В-201 N). Водородсодержащий газ из данного сепаратора направляется в сепаратор С-314 (на приеме дожимных поршневых компрессоров ПК-303, ПК-304). На трубопроводе водородсодержащего газа из сепаратора С-201 (В-201 N) предусмотрен отбор проб для периодического контроля качества газа, подаваемого на компрессор ПК-303 (ПК-304). Часть водородсодержащего газа с нагнетания компрессоров ПК-303, ПК-304 через клапан-регулятор давления возвращается на смешение с сырьем блока предварительной гидроочистки. Основное количество водородсодержащего газа от дожимных компрессоров поступает в секции 300/1,2 – гидроочистки дизельного топлива и керосина. Давление в сепараторе С-201 (В-201N) регулируется клапаном на линии сброса водородсодержащего газа через щит сдува в топливную сеть (или на факел) и клапаном на линии водородсодержащего газа от компрессоров ПК-303, ПК-304. Уровень воды (раздела фаз) регулируется клапаном, установленным на линии отвода воды из сепаратора. Кроме того, предусмотрена сигнализация максимального и минимального уровней.

Нестабильный гидрогенизат из сепаратора С-201 (В-201N) нагревается в теплообменниках Т-203, Т-203А и подается в отпарную колонну К-201 для выделения из гидрогенизата растворенных газов и воды. Расход нестабильного гидрогенизата из сепаратора регулируется клапаном с коррекцией по уровню в сепараторе.

Из верхней части отпарной колонны выводятся легкие углеводороды, сероводород, пары воды. Они после охлаждения и частичной конденсации в воздушном и водяном холодильниках конденсаторах ХК – 201 и 202 поступают на разделение в емкость Е-201. Из нее жидкая углеводородная фаза - нестабильная головка, насосом Н-206,207 подается обратно в колонну в качестве орошения. Его регулируется клапаном с коррекцией по уровню в емкости орошения. Избыток жидкой фазы выводится в секцию 400 через клапан-регулятор расхода. Уровень жидкой фазы в емкости Е-201 регулируется клапаном, установленным на линии вывода нестабильной головки в секцию 400. Сероводородная вода из отстойника емкости Е-201 выводится в секцию 400.

Для защиты от низкотемпературной сероводородной коррозии, а также обеспечения надежной эксплуатации конденсационно–холодильного оборудования отпарной колонны используется пленкообразующий ингибитор коррозии Dodigen 481. Он адсорбируется на поверхности металла, предварительно очистив ее от рыхлых отложений сульфида железа и солей аммония, и экранирует ее от проникновения влаги и воздействия коррозионно–агрессивных компонентов. Расход ингибитора составляет 3 ppm на общий поток с верха отпарной колонны (с учетом орошения). Ингибитор подается в систему перед входным коллектором воздушных холодильников ХК-201 в виде бензинового раствора (1%). Ввод рабочего раствора ингибитора осуществляется с помощью трубки, загнутой под углом 90° и опущенной в центр трубопровода навстречу обрабатываемому потоку.

Углеводородный газ, выделившийся в емкости Е-201, проходит через колонну К-205, используемую в качестве отбойника унесенной жидкости, и направляется либо в топливную сеть завода, либо в секцию 400.

Стабильный гидрогенизат из куба К-201 проходит через теплообменники Т-203,203а и поступает на прием насоса сырья риформинга Н-208N/A,B.

В колонне поддерживается температурный режим, обеспечивающий минимальное содержание влаги и серы в гидрогенизате. Необходимое количество теплоты в нее вводится циркулирующим через печь П-202 потоком стабильного гидрогенизата. При уменьшении расхода до 280 м³/ч предусмотрена сигнализация, а при его снижении до 200 м³/ч - блокировка: закрываются электроздвижки на подаче топлива в печь.

Технологическая схема блока каталитического риформинга

Сырьем реакторного блока риформинга является гидроочищенная фракция 80-180 °С из блока предварительной гидроочистки. Оно подается в секции

200 установки ЛК-6У №1 сырьевыми насосами через фильтры в сырьевые теплообменники Т-204 и Т-205, а на установке № 2 (рисунок 5.11) в теплообменник Е-204N (типа Packinox).

Постоянство расхода сырья с коррекцией по уровню в колонне К-201 (С-201) блока предварительной гидроочистки обеспечивается регулирующим клапаном, установленным на линии подачи сырья. При снижении расхода сырья, предусмотрены сигнализация и блокировка.

При расходе сырья меньше $50 \text{ м}^3/\text{ч}$:

- закрывается клапан на линии подачи сырья в блок;
- останавливаются насосы Р-208N/A,B;
- закрываются электроздвижки и прекращается подача топлива в печь П-203 (F-203).

Циркуляция водородсодержащего газа в реакторном блоке риформинга осуществляется компрессором ЦК-201 (К-201). Расход циркулирующего ВСТ регулируется подачей водяного пара на турбину центробежного компрессора. При снижении расхода водородсодержащего газа от компрессора, предусмотрены сигнализация и блокировка.

Смешение сырья и водородсодержащего газа происходит или в тройнике смешения (установка №1), или непосредственно в теплообменнике Packinox Е-204N (установка №2). Предусмотрена сигнализация, при перепаде давления более 0,5 МПа между входом в теплообменник Е-204N водородсодержащего газа и выходом из него газопродуктовой смеси. Газосырьевая смесь нагревается в Е-204N, затем - во II ÷ III секции печи F-203 и направляется в реактор R-202. Суммарный тепловой эффект реакций, протекающих в процессе риформинга – эндотермический, поэтому необходим подогрев смеси перед следующим реактором риформинга, что осуществляется, соответственно, во II секции печи F-203 перед реактором R-203, в зоне конвекции и III секции печи F-203 перед реактором R-204.

В реакторах R-202, R-203, R-204 процесс риформинга протекает при давлении 1,59-1,38 МПа ($15,9 \div 13,8 \text{ кг/см}^2$) и температуре 495-520 °С на неподвижном слое катализатора RG-582. Перепады давления в реакторах R-202, R-203, R-204 контролируются по показаниям приборов. При перепаде давления в любом из них более 0,1 МПа ($1,0 \text{ кг/см}^2$) предусмотрена световая и звуковая сигнализации.

Для контроля за протеканием водородной коррозии стенки реакторов предусмотрено измерение ее температуры и сигнализация при значениях выше 260 °С.

В секции 500 установки ЛК-6У №2 газопродуктовая смесь после R-204, предварительно нагреваясь в I секции печи F-203, направляется в реактор R-205N, где происходит процесс риформирования в движущемся слое катализатора CR-201 при температуре $510 \div 530 \text{ °С}$ и давлении 12,6 МПа. Регенерация катализатора CR-201 осуществляется в блоке непрерывной регенерации катализатора.

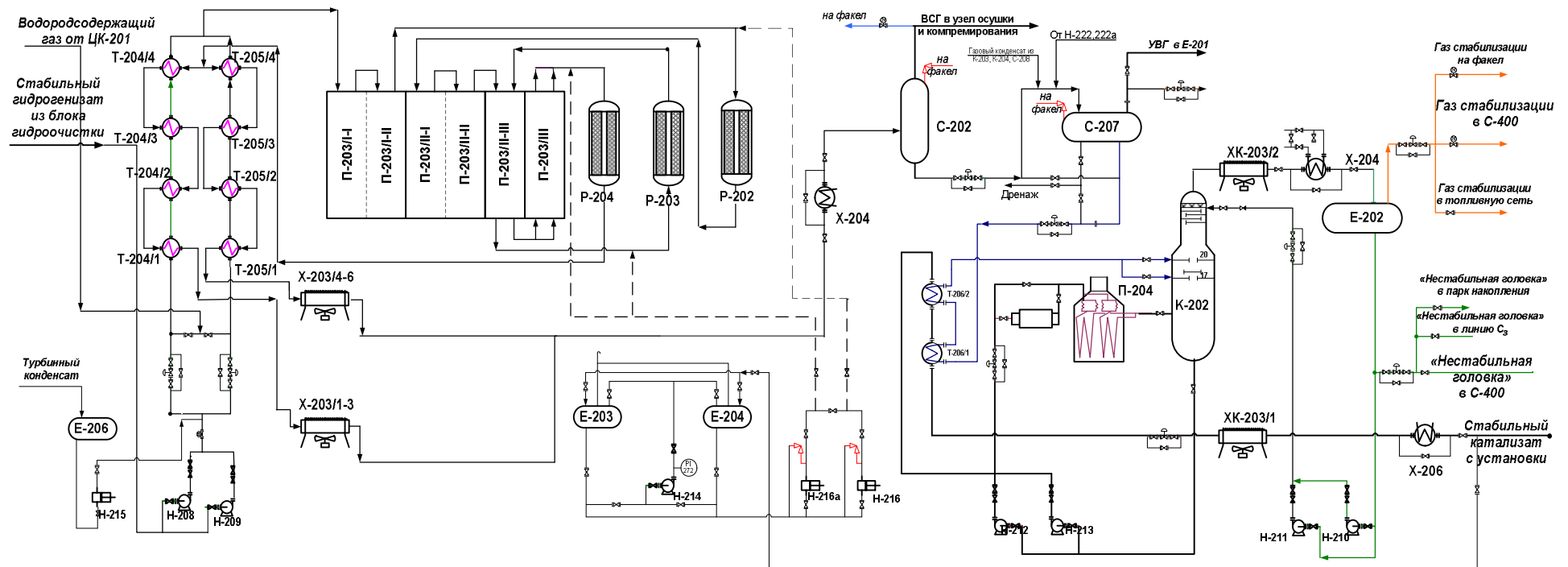


Рисунок 5.11 – Технологическая схема блока каталитического риформинга секции 200 комплекса ЛК-6У №1

Газопродуктовая смесь из реактора R-205N направляется в теплообменник E-204N (типа Раскinox), где охлаждается газосырьевой смесью.

В случае необходимости возможна работа реакторного блока риформинга без реактора R-205N и блока непрерывной регенерации. В этом случае газопродуктовая смесь из реактора R-204 по байпасу направляется в теплообменник E-204N.

Так же возможен вариант работы блока риформинга с реакторами R-202, R-203, R-204, R-205N, но без блока непрерывной регенерации.

Поскольку ограничительным фактором является отложение кокса, то чем ниже жесткость режима, тем дольше период. Рекомендуется уменьшить температуру на входе в реактора (приблизительно до 480 °C) и расход сырья (приблизительно до 60 %), чтобы уменьшить отложение кокса на катализаторе CR 201 (оно не должно превышать 6 % мас). Тогда период работы без регенерации может продолжаться до двух недель.

После теплообменника E-204N газопродуктовая смесь охлаждается в аппаратах воздушного охлаждения A-203N/A,B,C,D до 50 °C и в водяном холодильнике EC-204 до 45 °C и поступает на разделение в сепаратор B-211N.

Температура на входе в сепаратор B-211N регулируется путем изменения частоты вращения двигателей воздушных холодильников A-203N/A,B,C,D. В сепараторе B-211N происходит разделение газопродуктовой смеси на водородсодержащий газ и жидкую фазу - нестабильный катализат. Жидкая фаза из B-211N поступает на прием насосов P-225/A,B. Предусмотрена сигнализация верхнего и нижнего уровней в сепараторе.

Водородсодержащий газ из сепаратора B-211N направляется в сепаратор B-208 на приеме компрессора K-201 и в сепаратор B-202M, на приеме дожимного компрессора K-211N/A,B.

В сепараторах B-202M и B-208 происходит отделение водородсодержащего газа от унесенного легкого бензина. Легкий бензин из B-202M и B-208 направляется в сепаратор B-207M. В нем происходит отделение углеводородных газов и водорода от жидкой фазы. Углеводородный газ сбрасывается в топливную сеть или на факел. Жидкая фаза - легкий бензин - направляется в секцию 400.

Водородсодержащий газ из сепаратора B-208 поступает на прием циркуляционного компрессора K-201 и далее, направляется в теплообменник E-204N. Концентрация водорода и влаги в водородсодержащем газе определяется анализаторами, установленными на линии водородсодержащего газа от сепаратора B-208 к компрессору K-201.

Из сепаратора B-202M избыточный водородсодержащий газ поступает на прием нового дожимного компрессора K-211N/A,B и после сжатия до 3,02 МПа (30,2 кг/см²) направляется на смешение с нестабильным катализатом, который подается насосом P-225N/A,B из сепаратора B-211N.

Смесь нестабильного катализата и водородсодержащего газа охлаждается в водяном холодильнике EC-212N/A,B и поступает в сепаратор B-212N.

За счет абсорбции нестабильным катализатором углеводородов $C_5 \div C_6$ из водородсодержащего газа повышается концентрация водорода в газе на выходе из В-212N и увеличивается выход целевого продукта – катализата.

Водородсодержащий газ из В-212N направляется в блок предварительной гидроочистки, блок непрерывной регенерации катализатора и на установку концентрирования водорода (PSA).

Для повышения активности катализатора RG 582 предусмотрена подача хлорорганического соединения в реакторный блок риформинга. Для этого используется узел дозировки хлорорганического соединения.

Хлорорганическое соединение (дихлорэтан) поступает на установку в бочке, из которой насосом P-506 закачивается в мерник D-206, откуда сливается в мерник D-205. Из мерника D-205 расчетное количество дихлорэтана сливается в емкость D-204 для приготовления рабочего раствора, туда же добавляется катализат. Перемешивание раствора осуществляется насосом P-214. Каждая из емкостей рассчитана на суточный запас раствора. Подача дихлорэтана в сырье риформинга производится дозировочными насосами P-215, P-216.

Активация катализатора в период реакции осуществляется подачей раствора дихлорэтана в линию нагнетания насосов P-208N/A,B. Во время регенерации чистый дихлорэтан подается на вход в реактора R-202, R-203, R-204. В эти же точки производится подача сероорганического соединения диметилдисульфида из емкости D-215N насосами P-215, P-216 для пассивации катализатора после регенерации.

Дозировка дихлорэтана производится для поддержания концентрации хлора на катализаторе около 1 %, Хлор с поверхности катализатора вымывается тем интенсивнее, чем выше влажность циркулирующего газа. Если влажность газа начинает превышать 30 ppm об., то необходимо проверить работу узла отпарки секции гидроочистки и устранить причину превышения влажности сырья. Если содержание воды превышает 50 ppm, то необходимо понизить температуру в реакторах до 480 °C.

Влажность циркулирующего газа риформинга в цикле реакции должна быть в пределах 15 ÷ 20 ppm об. Влажность газа замеряется анализатором AIR 2001 точки отбора: трубопровод после сепаратора В-211N и трубопровод на приеме циркуляционного компрессора К-201.

Для регулирования влажности в процессе реакции риформинга в состав блока включен узел дозировки химочищенной воды в реакторный блок. Химочищенная вода из емкости D-214N насосом P-226N/A,B подается в трубопровод сырья на нагнетании насосов P-208N/A,B.

В составе реакторного блока риформинга есть узел осушки циркулирующего газа. При нормальном ведении технологического режима осушка циркулирующего водородсодержащего газа не требуется. Осушке подвергается, в

случае необходимости, пусковой водородсодержащий газ и циркулирующий инертный газ при регенерации катализатора RG 582.

Удаление влаги из газов производится в адсорберах С-203, С-204 на цеолитах NaX. Осушка производится при температуре не выше 50 °С. Адсорберы работают поочередно. После насыщения цеолитов влагой они отключаются от циркулирующего контура и регенерируются по схеме:

линия ВСГ (инертного или углеводородного газа) → печь F-205 →
→ адсорбер С-203, С-204 → холодильник ЕС-209 → сепаратор В-206 →
→ линия топливного газа (воздушная свеча при регенерации инертным газом).

Водородсодержащий газ на регенерацию цеолитов подается со щита сдува секции 200. В печи F-205 газ нагревается и поступает в С-203, С-204 в направлении, противоположном движению циркулирующего по системе ВСГ.

При регенерации водородсодержащим газом температура на входе в С-203, С-204 должна быть не выше 300 °С. Скорость подъема температуры в слое адсорбента должна быть не выше 2 °С/мин, особенно до достижения температуры 150 °С. При достижении температуры 250 °С на выходе из адсорбера производится выдержка в течение 6 часов и регенерация считается оконченной.

Парогазовая смесь после С-203, С-204 охлаждается в холодильнике ЕС-209 и поступает в сепаратор В-206. Инертный газ из сепаратора сбрасывается на свечу. В случае регенерации водородсодержащим газом, последний направляется в топливную сеть.

Вода из сепаратора В-206 сбрасывается в канализацию, а углеводородный конденсат направляется в факельную емкость D-211. Охлаждение цеолитов производится по схеме регенерации водородсодержащим газом со щита сдува секции 200.

Неподключенные к системе циркуляции адсорберы необходимо держать под избыточным давлением. Температура, при которой можно начинать цикл адсорбции, должна быть не выше 70 °С.

Блок стабилизации

Нестабильный катализат из сепаратора В-212N поступает в теплообменник Е-206, где нагревается за счет тепла нижнего продукта колонны стабилизации и поступает в колонну стабилизации С-202.

Из верхней части колонны выводится газ стабилизации и пары верхнего продукта. После конденсации в аппарате воздушного охлаждения АК-203/2 и охлаждения в водяном холодильнике ЕК-204 верхний продукт поступает в емкость орошения D-202. Часть углеводородного газа из емкости D-202 направля-

ется на производство водорода в секцию 100 установки ЛГК. Остальной углеводородный газ из емкости D-202, через клапан регулятор давления в колонне C-202, сбрасывается в топливную сеть, на факел или направляется на абсорбцию в секцию 400. Количество выводимой "нестабильной головки стабилизации" контролируется по показаниям прибора поз. FIRC 2030.

Необходимое для стабилизации количество тепла вводится в колонну циркуляцией стабильного катализата через печь F-204 насосами P-212, P-213. Разрежение до камеры конвекции печи F-204 регулируется шибером, который расположен после камеры конвекции.

Стабильный катализат, выходящий с низа колонны и отводимый в парк, охлаждается в теплообменнике E-206, затем в аппарате воздушного охлаждения АК-203/1 и водяном холодильнике ЕС-206. Температура продукта на выходе из водяного холодильника ЕС-206 регулируется путем изменения угла наклона лопастей вентиляторов воздушного холодильника АК-203/1. Стабильный катализат окончательно захлаживается в холодильнике ЕС-206, и направляется в парк.

Для контроля за качеством сырья и продуктов секции 200 на аппаратах и трубопроводах предусмотрены пробоотборные устройства.

Для защиты оборудования от превышения давления на аппаратах и трубопроводах установлены предохранительные клапаны.

Основное оборудование, используемое в процессе

Специфическим оборудованием, используемым в процессе каталитического риформинга являются реакторы, многосекционные печи, теплообменные аппараты.

Особый интерес представляют теплообменники типа Раскинох (рис. 5. 12).

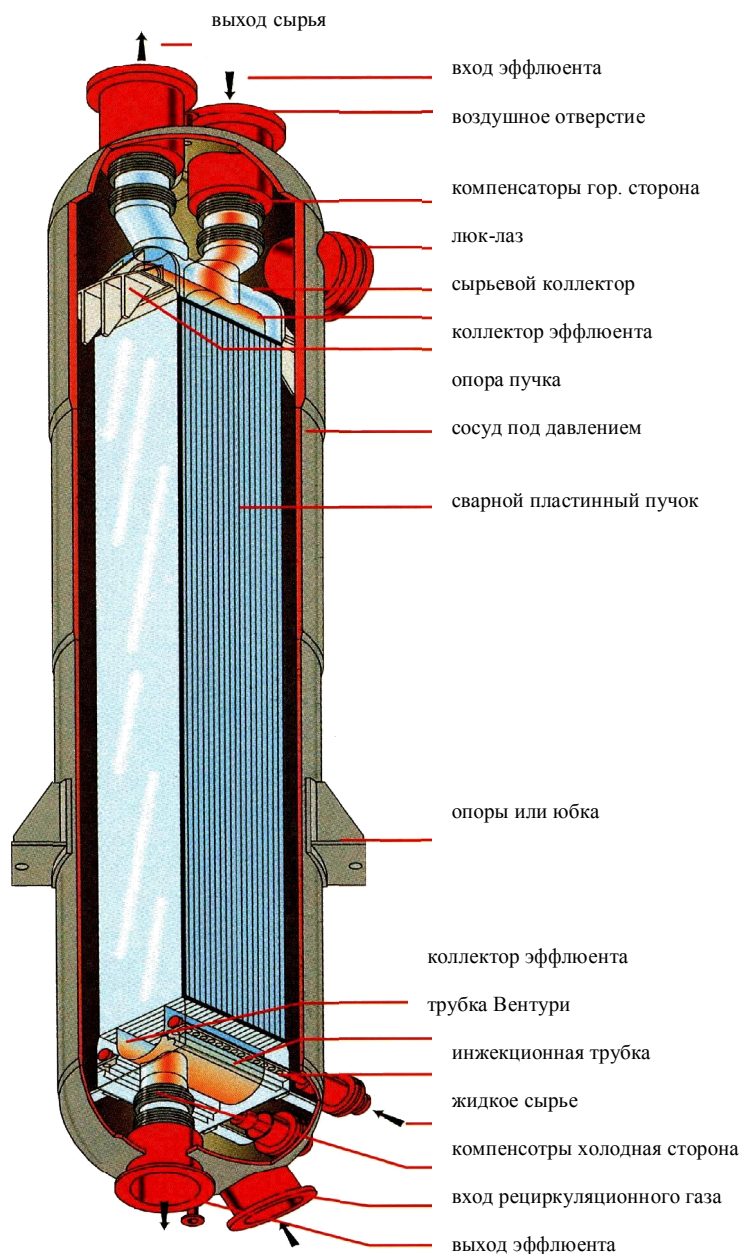


Рис. 5.12 Теплообменник типа Раскинох

Раскинох – это пластинчатый вертикальный теплообменник, состоящий из сварного пластинчатого теплообменного элемента и сосуда под давлением.

В рабочем режиме пластинчатая часть защищена от разрушения наружным давлением за счет большого потока водородсодержащего газа, подаваемого прямо в сосуд.

Другими составными частями теплообменника являются :

- коллекторы для распределения потоков внутри сварного пластинчатого элемента,
- компенсаторы, предназначенные для предотвращения разгерметизации аппарата в результате теплового расширения его частей,
- инъекционные трубки для впрыска жидкого сырья.

Теплообменник Раскинх установлен в вертикально и горячий эффлюент из последнего реактора входит в него через верхнюю часть и спускается вниз охлаждаясь (маршрут потока: вход эффлюента, компенсаторы горячей стороны, коллектор эффлюента, пластинчатый элемент, компенсатор холодной стороны, выход эффлюента).

Холодное комбинированное сырье входит в теплообменник через нижнюю часть и движется нагреваясь в верх (маршрут потока: вход водородсодержащего газа + трубка Вентури (пар), жидкое сырье + инъекционные трубки (жидкость), пластинчатый элемент, сырьевой коллектор, компенсаторы горячей стороны, выход сырья).

Пластинчатый элемент изготовлен из штампованных взрывом гофрированных металлических листов, выполненных из нержавеющей стали, установленных в пакет друг на друга и разделенных по краям распорными втулками, приваренных к листам. Основными компонентами являются длинные тонкие гофрированные листы, которые формуются взрывом под водой (Рис. 5.13).



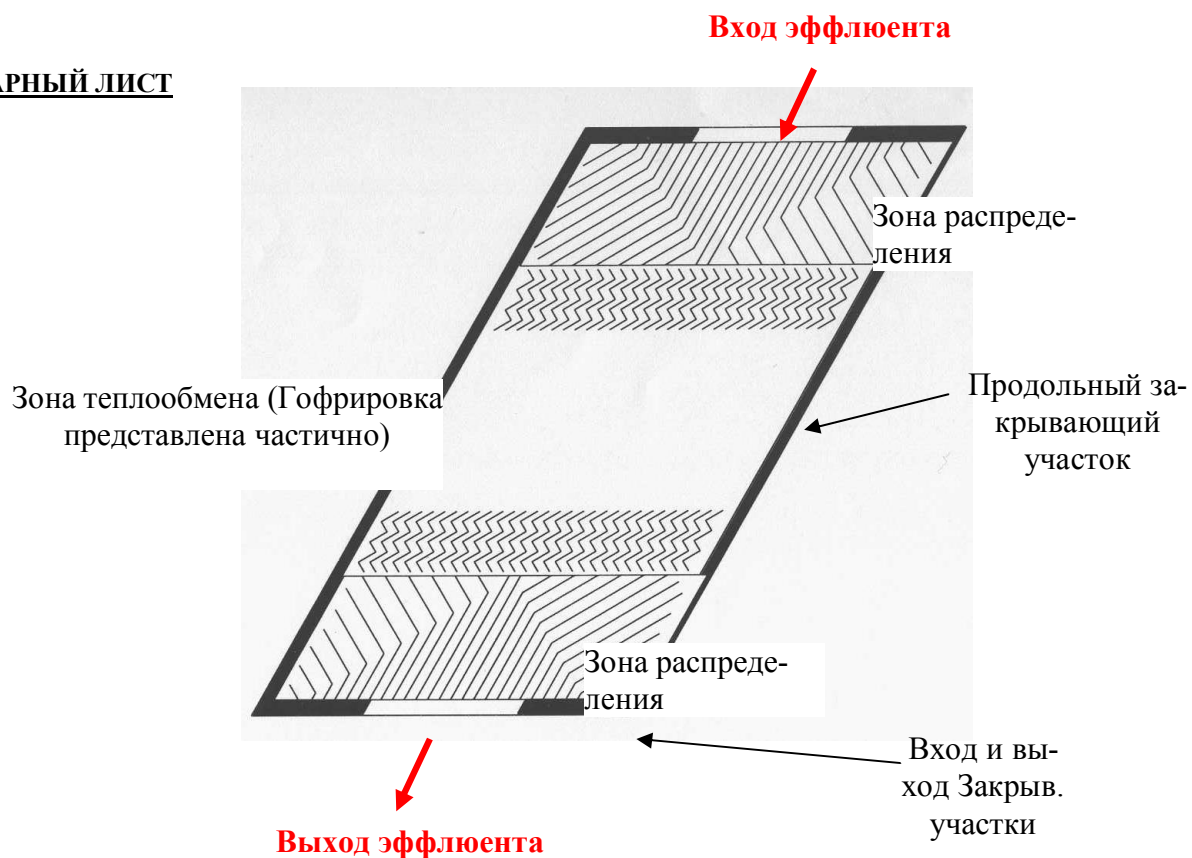
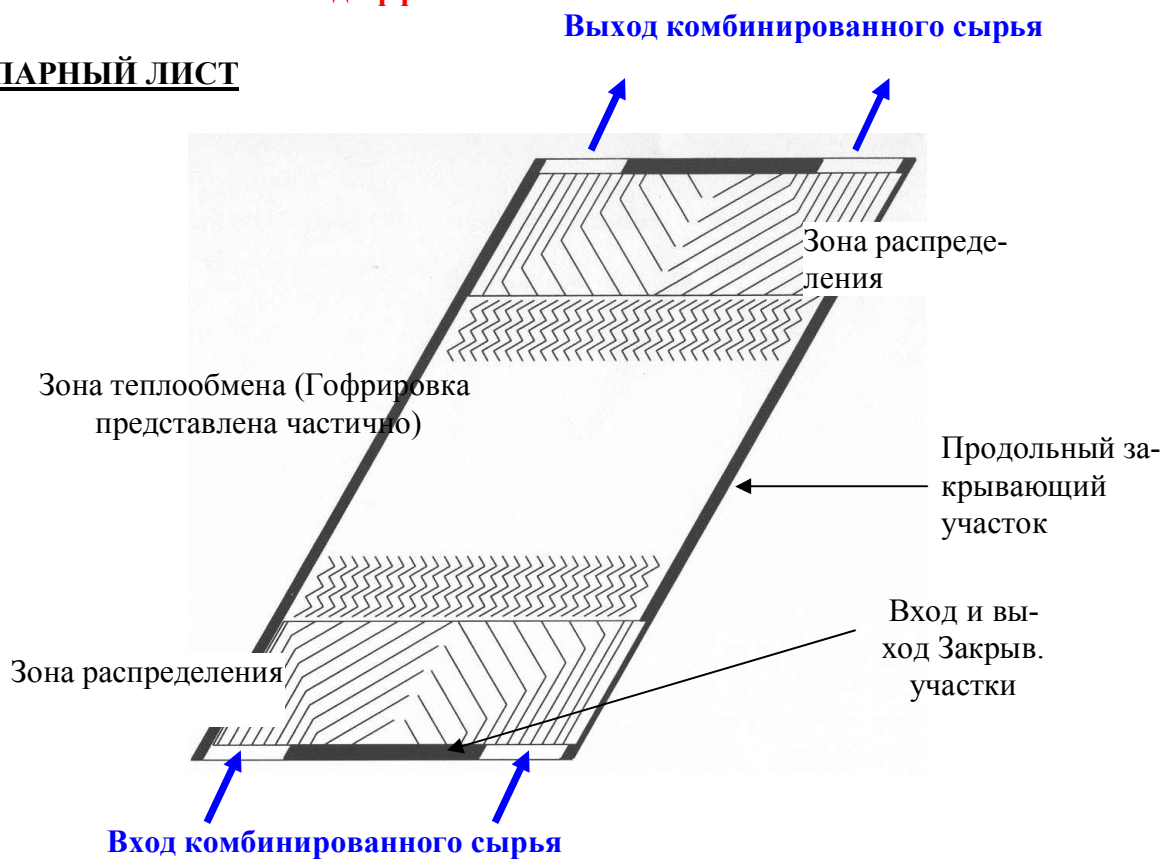
Формовка взрывом обеспечивает очень ровную поверхность и постоянную толщину гофрированных листов которая значительно уменьшает влияние загрязнений.

Рис. 5.13 Гофрированный лист выходящий из формовочного бассейна

Каждый лист снабжен продольными прокладками вход / выход. Сборка листов дает чередующиеся каналы для комбинирования сырья и эффлюента. Распреде-

ление среды внутри каналов обеспечивается коробками коллектора и прокладками вход / выход (рис. 5.14).

Рис. 5.14 : Схематичное изображение листов

ПАРНЫЙ ЛИСТ**НЕПАРНЫЙ ЛИСТ**

Пластинчатый элемент заключен внутри сосуда под давлением, в котором при рабочем режиме водородсодержащим газом создается соответствующее давление.

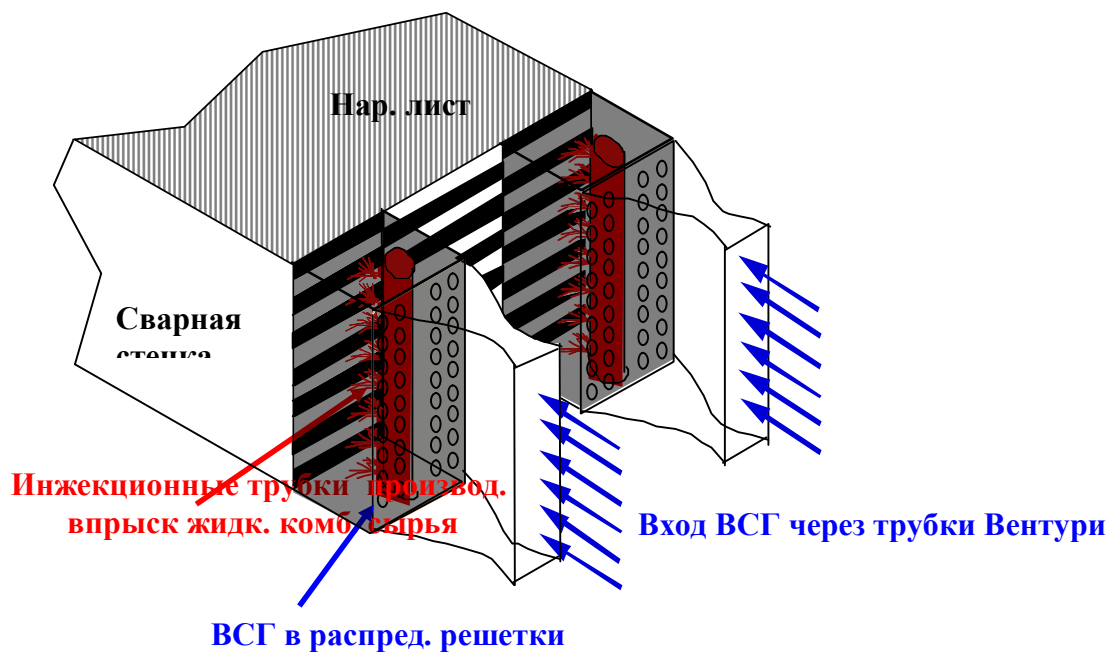
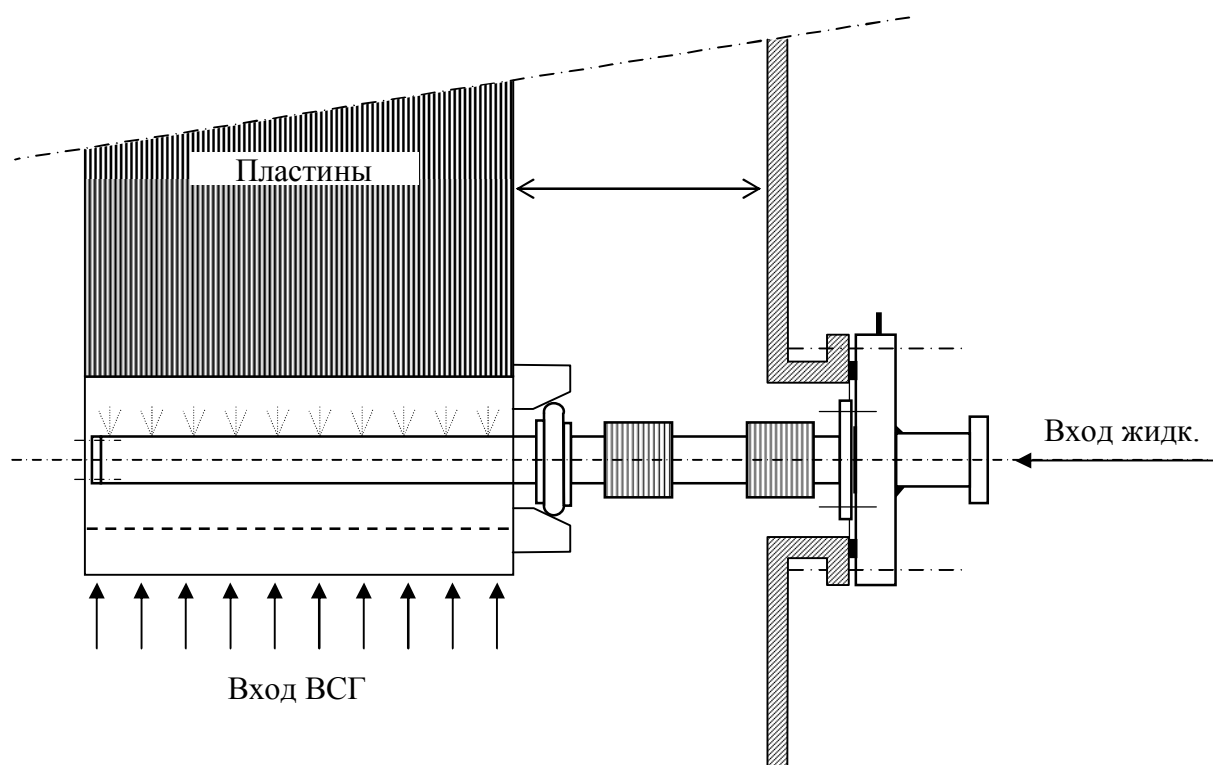
При нормальных рабочих условиях перемещения среды внутри сосуда под давлением не происходит, рассчитанного для выдерживания рабочего давления и для защиты пластинчатого элемента. Сосуд под давлением является полностью сварной конструкцией для безопасного проведения операций. Он изготовлен из низколегированной стали (1.25 Cr. - 0.5 Mo. или 2.25 Cr.-1.0 Mo.). Люк – лаз находится в верхней части аппарата, в то время как нижняя часть теплообменника доступна через патрубок циркулирующего водородсодержащего.

Компенсаторы служат для предотвращения разгерметизации отдельных частей аппарата в результате температурного расширения пластинчатого элемента, выполненного из нержавеющей стали, и низколегированным сосудом под давлением. Компенсаторы находятся внутри сосуда под давлением.

Комбинированное сырье состоит из двух потоков, холодный водородсодержащий газ и жидкое сырье. Водородсодержащий газ подается прямо в нижнюю часть сосуда, где он проходит в нижнюю часть пластинчатого элемента через вход - трубку Вентури.

Жидкое сырье вводится прямо в пучок через инъекционные трубки (рис. 5.15) обеспечивая равномерное смешивание с водородсодержащим газом и ровное распределение внутри пучка. Инъекционные трубки особенно рекомендуется использовать, когда требуется низкий перепад давления в комбинированном сырьевом теплообменнике.

Рис. 5.15: Чертеж инжекционных трубок



Пути интенсификации процессов каталитического риформинга.

НПЗ на территории бывшего СССР сталкиваются с необходимостью повышения октанового числа riformата, чтобы выпускаемый ими бензин в будущем соответствовал требованиям европейского законодательства по топливам. Следует также учитывать возрастающую потребность в водороде в связи с введением требований, предусматривающих снижение содержания серы в топливе. Поскольку установки каталитического риформинга на многих НПЗ являются основным источником высокооктановых бензиновых фракций и водорода, то от них требуют поддержания и даже удлинения существующего межрегенерационного цикла катализатора при работе в более жёстком режиме, направленном на получение более высокоароматизированных продуктов. При наличии на заводе только одной установки риформинга поддержание или удлинение межрегенерационного цикла работы катализатора будет критичным для обеспечения надежности работы НПЗ. Выживание НПЗ малой мощности или НПЗ, занявших на рынке определённую нишу, которые эксплуатируют установки риформинга со стационарным слоем, может зависеть от малозатратных решений, направленных на удовлетворение таких потребностей в будущем.

ЮОП разработала систему "СайклХ", включающую в себя новый реактор, регенератор и промежуточную печь, как решение проблем модернизации установок риформинга малой мощности - 200 - 600 тыс. т./г. (33-100 м³/час) - со стационарным слоем катализатора и последовательно или соосно установленными реакторами с целью удовлетворения новых требований к установкам риформинга. Ключевыми особенностями этой системы являются следующие:

- Низкие капитальные и эксплуатационные затраты.
- Увеличение выхода водорода и riformата.
- Повышение октанового числа продуктового C₅⁺.
- Увеличение продолжительности межрегенерационного цикла катализатора стационарного слоя.
- Минимальные сроки внедрения.

Все эти достоинства позволяют эффективно реализовать проект производства чистых топлив при быстрой окупаемости и значительной прибыли на инвестированные средства.

При переходе на европейские стандарты на производство топлив, а также при необходимости в будущем выпускать топлива с ультранизким содержанием серы (10 ппм) НПЗ ясно представляют себе, что для производства реформулированных видов топлива, отвечающего требованиям предусмотренных к введению новых стандартов, потребуется больше водорода. И такое повышение спроса на водород обусловлено следующими факторами:

- Снижением содержания олефинов и серы в бензине с установок каталитического крекинга (FCC).
- Снижением содержания бензола и общей ароматики в riformате.
- Снижением содержания ароматики и серы в фондовом дизельном топливе.

На большинстве НПЗ основным производителем водорода является каталитический риформинг, поэтому желательно максимально использовать

ствующее оборудование, чтобы обеспечить наиболее рентабельное решение проблемы. Обессеривание, как и насыщение олефинов требуют значительного увеличения производства водорода на основном источнике его получения на НПЗ. Потребность в риформате, как в высокооктановом компоненте с низкой упругостью паров возрастает, т.к. необходимо скомпенсировать потерю октанового числа при снижении содержания олефинов и бензола. Завод, эксплуатирующий установку риформинга, хотел бы сохранить или повысить октановое число, увеличить выход водорода и продлить межрегенерационный период работы катализатора с тем, чтобы период работы риформинга совпадал с периодом работы установки гидрообессеривания, продолжительностью обычно два года. Не имея источника водорода эти установки гидрообессеривания (HDS) придётся остановить, что отрицательно скажется на рентабельности НПЗ.

Для НПЗ бывшего СССР имеется несколько возможностей повысить октановое число продукта, при сохранении или продлении межрегенерационного цикла работы катализатора, а также удовлетворить будущие потребности в увеличении выпуска водорода:

- Модернизировать существующую установку риформинга традиционными методами, увеличив общий объем катализатора, используя катализатор большей активности, обеспечивающий больший выход продукта.
- Модернизировать установки риформинга со стационарным слоем катализатора на установку Платформинг-НРК с пониженным рабочим давлением для повышения выхода водорода и риформата.
- Реконструировать установку риформинга со стационарным слоем катализатора с внедрением схемы «Дуалформинг» или «СайклХ» в качестве эффективного решения с низкими капитальными и эксплуатационными затратами для повышения выхода водорода и риформата.

Модернизация существующей установки риформинга с увеличением объема катализатора

Традиционно, модернизация установки риформинга со стационарным слоем катализатора с целью повышения жесткости режима эксплуатации (октановое число, выход продуктов, мощность) может достигаться путем увеличения объема катализатора, для чего к существующему оборудованию добавляется реактор. За счет увеличения объема катализатора снижается объемная скорость подачи сырья в реакторы установки риформинга, а значит при постоянной жесткости режима работы уменьшается средневзвешенная температура на входе в реактор. Тем самым завод получает гибкость в повышении октанового числа продукта, удлинении межрегенерационного цикла работы катализатора или увеличении производительности установки.

Увеличение объема катализатора или загрузка на установке риформинга со стационарным слоем катализатора, обеспечивающего высокий выход продуктов, например, катализатора ЮОП R-86, представляет собой малозатратное решение для увеличения выхода водорода и риформата. Как правило, прирост

выхода C_5^+ и водорода по сравнению с текущими показателями составляет примерно 1,0 об. % и 8 н.м³/м³, соответственно.

Даже, несмотря на возможность быстрой окупаемости вариантов с простым увеличением объема катализатора или с загрузкой катализатора следующего поколения, или при использовании обоих вариантов, дополнительный выход C_5^+ и водорода обычно недостаточны для удовлетворения спроса на реформулированные виды топлива. Требуемое «ступенчатое» ужесточение рабочих условий приводит к неприемлемому сокращению межрегенерационного пробега катализатора.

Модернизация установки риформинга со стационарным слоем на установку Платформинг-нрк

Другим способом повышения октанового числа и увеличения выхода водорода и riformата является снижение рабочего давления установки риформинга и переход на катализаторную систему повышенной селективности. Однако снижение давления может привести к значительному увеличению коксообразования на катализаторе и, следовательно, к сокращению межрегенерационного цикла катализатора. Для повышения эффективности работы установки риформинга ЮОП разработала технологию регенерации катализатора НРК, для непрерывной регенерации катализатора после прохождения катализатора само-теком через соосно расположенные реакторы и его дальнейшей плавной транспортировки газом в секцию регенерации. Сочетание этой технологии с технологией Платформинга ЮОП позволило добиться невероятного коммерческого успеха: свыше 180 эксплуатируемых установок Платформинг-НРК представляют надежный источник водорода, при этом достигается исключительная периодичность капитальных ремонтов, равная почти 4 годам.

Модернизация установки риформинга со стационарным слоем катализатора и последовательно расположенными реакторами в стандартную установку Платформинг-НРК осуществляется на основе как можно большего снижения рабочего давления с сохранением действующего рециркуляционного компрессора и секции фракционирования. Как правило, требуется модификация или монтаж следующего оборудования:

- Замена действующих, последовательно расположенных реакторов на новые, соосно установленные реакторы для прохождения катализатора по реакторам сверху вниз.
- Замена промежуточной печи для увеличения тепловой мощности
- Монтаж нового регенератора НРК рядом с блоком реакторов соосной конструкции.
- Замена действующего теплообменника объединенного сырья на теплообменник современной вертикальной конструкции или сварной пластинчатый теплообменник.

- Монтаж секции реконтакта для водородсодержащего газа, включающей аппараты, насосы, теплообменники и новые компрессоры ВСГ.

Благодаря снижению давления установка Платформинг-НРК позволяет выпускать продукт с повышенной октановой характеристикой и при этом максимально повышать октан-тонны продукта и производство водорода. Модернизация установки риформинга со стационарным слоем в традиционную установку Платформинг-НРК обеспечивает весьма выгодные условия окупаемости и прибыльности инвестиций, несмотря на высокие начальные капиталовложения, если проводить замену или монтаж всех указанных выше позиций. Фактическая стоимость подобной модернизации будет зависеть от мощности риформинга и размера секции регенерации, но ожидаемая цена составляет > 20 млн. долларов США. Эти крупные капитальные затраты могут послужить серьезным препятствием для заводов, имеющих установки риформинга со стационарным слоем катализатора малой мощности, для которых требуются решения с низкими капитальными затратами.

5.2 Изомеризация фракции C_5-C_6

Возможность изомеризации парафиновых углеводородов на хлориде алюминия была впервые обнаружена в 1933 г. К.Ненищеску и А.Драганом. В 1935 г. Б.Л. Молдавский открыл возможность промотирования реакции изомеризации хлористым водородом, что предопределило практическое применение этой реакции.

Изомеризация парафиновых углеводородов на хлориде алюминия. Хлорид алюминия, обеспечивая термодинамически благоприятные условия протекания реакции, позволяет осуществлять ее при $50-150^{\circ}\text{C}$. Эта температура способствует образованию продуктов, обогащенных разветвленными изомерами. Однако наряду с бесспорными достоинствами этот катализатор обладал рядом отрицательных особенностей, усложняющих технологию процесса и эксплуатацию промышленных установок. Тем не менее, во время второй мировой войны в связи с потребностью в алкилате для приготовления высокооктанового авиационного бензина процессы изомеризации на хлориде алюминия получили развитие, в основном для изомеризации н-бутана в изобутан. Первая промышленная установка была введена фирмой Shell в 1941 г. К концу второй мировой войны в США были разработаны пять процессов изомеризации, которые отличались либо методом введения хлорида алюминия в зону реакции, либо носителем для катализатора, либо его физическим состоянием.

Жидкофазный процесс фирмы Shell использовался в промышленности до недавнего времени. В этом процессе изомеризация н-бутана осуществляется на хлориде алюминия, растворенном в хлориде сурьмы. Температура процесса $65-100^{\circ}\text{C}$, давление 2 МПа.

Новый этап начался в 1949 г., когда был разработан процесс каталитического риформинга с широким применением бифункциональных катализаторов. Это послужило толчком для разработки процессов изомеризации парафиновых углеводородов при давлении водорода в паровой фазе, температурах 350-500⁰С на окисных, сульфидных катализаторах и металлах VIII группы, нанесенных на носители, обладающие кислотными свойствами - оксид алюминия, промотированный фтором, и алюмосиликаты.

Несмотря на неблагоприятные условия изомеризации при высоких температурах с точки зрения условий термодинамического равновесия, применение бифункциональных катализаторов и давления водорода способствовало селективному протеканию реакции, а возможность рециркуляции непрореагировавших парафиновых углеводородов обеспечивала высокий выход изопарафиновых углеводородов.

Из разработанных процессов промышленное внедрение получили процессы изомеризации н-бутана и пентан-гексановой фракции (бутамер и пенекс) фирмы UOP в США и процесс высокотемпературной изомеризации н-пентана и пентан-гексановой фракции, разработанный во ВНИИнефтехиме.

В шестидесятых годах в UOP, British Petroleum и во ВНИИнефтехиме были разработаны модифицированные хлором алюмоплатиновые катализаторы. Процессы на этих катализаторах сочетают преимущества проведения реакции при 120-200⁰С, что обеспечивает благоприятное состояние химического равновесия, с возможностью осуществления процесса в рамках простой технологии в паровой фазе при давлении водорода с ограниченным применением дорогостоящей ректификации.

В 1970 г. фирмой Shell был разработан и реализован процесс изомеризации парафиновых углеводородов на металлцеолитсодержащем катализаторе. Процесс проводится при 260-370⁰С и парциальном давлении водорода 1.5-2.5 МПа.

Сырьем для процессов изомеризации парафиновых углеводородов служат индивидуальные парафиновые углеводороды или узкие фракции, обогащенные этими углеводородами.

Массовая доля индивидуальных парафиновых углеводородов C₄-C₉ в наиболее перспективных нефтях России - западно-сибирских - в зависимости от месторождения колеблется от 7,46 до 16,17%, в том числе парафиновых углеводородов изостроения от 3,31 до 8,26%. Содержание углеводородов C₄-C₂₀ составляет около 20%. Отношение углеводородов нормального и изостроения изменяется от 0,3 до 0,8.

В нефти Западной Сибири преобладают нормальные парафиновые углеводороды; среди разветвленных изомеров высоки концентрации метилзаме-

щенных структур, содержание диметилзамещенных углеводородов невелико. Изомеризация парафиновых углеводородов C_4 - C_{20} проводится в различных условиях, и продукты, получаемые в этих процессах, имеют различное назначение:

- изобутан используется в процессе алкилирования, для получения изобутилена в синтезе метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и в производстве изопрена;
- изопентан - компонент автомобильного бензина, источник увеличения ресурсов сырья в производстве изопрена;
- изогексаны - компоненты автомобильного бензина;
- изопарафиновые углеводороды C_7 - C_9 не находят самостоятельного применения (входят в состав сырья процесса каталитического риформинга и рафинатов), изооктаны - основной компонент продукта алкилирования изобутана бутиленами - также используются как эталон для определения октановых чисел автомобильных бензинов;
- изопарафиновые углеводороды C_{10} - C_{18} , выкипающие в пределах 200-320⁰С, - компоненты низкозастывающих дизельных топлив;
- изопарафиновые углеводороды C_{18} - C_{20} - компоненты масел.

Различия скорости изомеризации парафиновых углеводородов с разной молекулярной массой обуславливают необходимость их отдельной переработки, при иных режимах и с использованием разных катализаторов. Учитывая относительную дефицитность парафиновых углеводородов, связанную с ограниченным содержанием их в нефтях, основным требованием, предъявляемым к процессам изомеризации, является высокая селективность, сочетающаяся с достаточно глубоким превращением в изопарафиновые углеводороды.

Термодинамика, кинетика и механизм изомеризации

Реакции изомеризации парафиновых углеводородов являются равновесными:



Они протекают практически без изменения объема, поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры; низкие температуры благоприятствуют образованию изопарафиновых углеводородов. Тепловой эффект реакции изомеризации невелик - от 2 до 20 кДж/моль - и мало меняется с изменением температуры. Исследованию равновесий реакций изомеризации парафиновых углеводородов посвящено значительное число работ экспериментального и расчетного характера. Наблюдаемое для некоторых углеводородов несовпадение объясняется недостаточно точным вычислением термодинамических величин. При расчете равновесных составов по значениям констант равновесия необходимо также учитывать, что на практике при протекании реакции

изомеризации не всегда образуются все теоретически возможные изомеры; например, в продуктах изомеризации пентана были обнаружены только два изомера - н-пентан и изопентан (2-метилбутан); неопентан (2,2-диметилпропан) не был обнаружен. Последнее вызвано неустойчивостью первичного карбкатиона - необходимой стадии перегруппировки вторичного карбкатиона. Ввиду отсутствия неопентана равновесие должно рассматриваться только между н-пентаном и изо-пентаном. То же самое относится к изомерам гептана: при проведении изомеризации отсутствуют 2,2-диметилпентан, 3,3-диметилпентан, 3-этил- пентан, что связано с затруднениями кинетического характера.

Константы равновесия реакций изомеризации парафинов C_4 - C_6 , энтальпия изомеризации и изменение энтропии изомеризации, вычисленные на основании спектроскопических данных и данных о свободных энергиях, приведены в табл. 5.8, а равновесные составы смесей изомеров - в табл. 5.9. При расчетах констант равновесия реакции изомеризации используется разница в свободных энергиях изомеров:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta S_T^\circ T$$

Здесь ΔG - свободная энергия изомеризации; ΔH - энтальпия изомеризации; ΔS - энтропия изомеризации.

Таблица 5.8 Значения энтальпии ΔH , Дж/моль, изменения энтропии ΔS Дж/(моль К), и, константы равновесия K_p для реакции изомеризации парафиновых углеводородов C_4 - C_6 в газовой фазе

Реакция	300 K			700 K		
	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	K_p	$-\Delta H^\circ$	$-\Delta S^\circ$	K_p
н-Бутан \rightleftharpoons 2-метилпропан	8,4	15,5	4,5	8,0	14,8	0,7
н-Пентан \rightleftharpoons 2-метилбутан	8,0	5,4	13,0	7,8	5,2	2,1
н-Пентан \rightleftharpoons 2,2-диметилпропан	19,5	42,5	15,0	17,4	38,3	0,2
н-Гексан \rightleftharpoons 2-метилпентан	7,1	7,9	6,7	6,1	5,9	1,4
н-Гексан \rightleftharpoons 3-метилпентан	4,4	8,6	2,1	4,4	8,6	0,8
н-Гексан \rightleftharpoons 2,2-диметилбутан	18,3	30,1	14,5	17,4	28,5	0,6
н-Гексан \rightleftharpoons 2,3-диметилбутан	10,6	22,7	4,6	10,5	22,9	0,4

Таблица 5.9 Массовый состав (в %) равновесных смесей изомеров парафинов C₄-C₆

Углеводород	300 К	500 К	700 К	Углеводород	300 К	500 К	700 К
n-Бутан	18	45	59	n-Пентан*	7	22	32
2-Метилпропан	82	55	41	2-Метилбутан*	93	78	68
n-Пентан	3	19	30	n-Гексан	3	14	24
2-Метилбутан	45	68	64	2-Метилпентан	23	29	33
2,2-Диметилпропан	52	13	6	3-Метилпентан	7	14	19
				2,2-Диметилбутан	51	29	14
				2,3-Диметилбутан	16	14	9

* Без учета образования 2,2-диметилпропана.

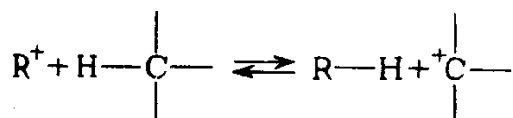
Состав равновесной смеси рассчитывается на основании констант равновесия изомеризации каждого углеводорода в другой:

$$\text{Содержание } i\text{-го изомера} = \frac{1/K_p}{\sum (1/K_p) + 1} \cdot 100$$

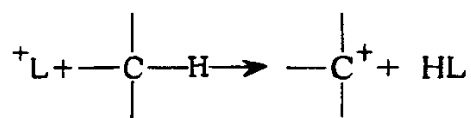
Кинетика и механизм реакции изомеризации зависят от типа катализатора и условий проведения реакции. В условиях гетерогенного катализа реакция изомеризации парафинов протекает по термодинамически контролируемому механизму. Количественной оценкой кинетических параметров реакционной способности углеводородов является константа скорости превращения углеводорода в изомерный углеводород или смесь изомеров. Изучение путей этих превращений и состава промежуточных продуктов связано с изучением механизма реакции.

При осуществлении изомеризации парафиновых углеводородов на промышленных алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором и хлором, металлцеолитных катализаторах, а также сверхкислотах, особенности кинетики и механизма реакции обусловлены механизмом образования промежуточных соединений.

Предложено несколько механизмов образования карбкатиона, один из них сводится к межмолекулярному гидриднему переносу:

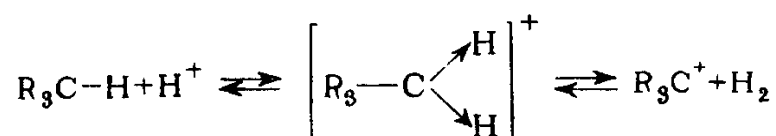


Существует другая точка зрения, согласно которой карбкатионы могут образовываться из парафинов путем отщепления гидрид-иона льюисовской кислотой:



В этом случае путем рекомбинации протона и гидрид-иона может образоваться газообразный водород.

Изомеризация парафиновых углеводородов в сверхкислотных средах происходит путем протонирования парафинового углеводорода по σ -связи, при этом образуется неклассический карбониевый ион с двухэлектронной трехцентровой связью, последующее расщепление которого приводит к образованию обычного трехкоординированного карбокатиона и водорода:



Механизм изомеризации на бифункциональных катализаторах. Рассматривая механизм реакции изомеризации парафиновых углеводородов на бифункциональных катализаторах, содержащих металлы VIII группы, можно предположить три типичных случая, в зависимости от кислотности носителя:

- 1) на катализаторах с очень сильной кислотностью носителя изомеризация происходит на кислотных центрах, роль металла 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 платина на аморфном алюмосиликате или на фторированном оксиде алюминия, изомеризация происходит по обычному бифункциональному механизму - образование промежуточных соединений на металлических участках и изомеризация олефинов на кислотных участках.

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, от парафинового углеводорода могут отщепляться два атома водорода с образованием олефина в газовой фазе, адсорбированный олефин может подвергнуться гидрогенолизу. Если парафин адсорбируется атомами углерода, которые не являются соседними, то возможны образование новой $C-C$ -связи, приводящее к пяти- или шестичленным циклическим углеводородам.

родам, и их последующее раскрытие за счет 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. Возможность протекания такой реакции была открыта Го и Андерсеном. Последовательность реакций при таком механизме изомеризации следующая:

- 1) две несмежные С-Н-связи разрываются, а 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 могут повторно адсорбироваться на поверхности или замещать 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 н-гексана в 2-метилпентан.

На рис. 5.16 показана схема изомеризации для парафиновых углеводородов C_6 на поверхности металла.

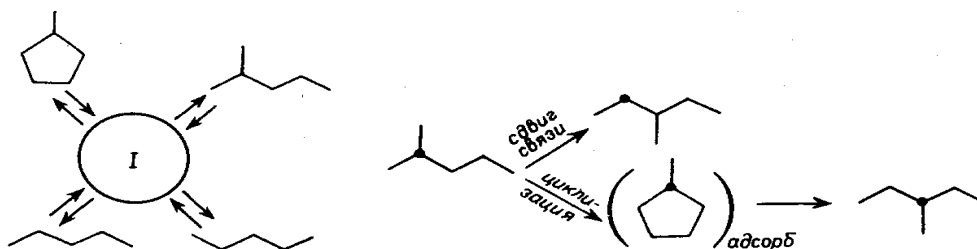


Рис.5.16 Схема реакции изомеризации гексана на поверхности металла: I - пятитичленное кольцо на поверхности.

Рис. 5.17 Сдвиг связи и циклическая изомеризация 2-метиллентана - 2-13С. высказаны соображения о комбинировании бифункционального и кислотного механизмов на платиноморденитсодержащем катализаторе.

Вторым механизмом изомеризации парафинов на металлах является механизм сдвига связи. Он предусматривает образование α -, α , γ -триадсорбированных соединений, связанных с двумя соседними атомами металла. Изомеризация неопентана должна включать адсорбцию на двух атомах металла, образование связи между атомами углерода на поверхности и разрыв одной из связей в короткоживущем циклопропановом кольце с образованием 2-метилбутана.

Изучение реакции изомеризации гексанов с помощью меченых атомов ^{13}C позволило определить соотношение механизмов реакции сдвига связи и циклической изомеризации в зависимости от свойств катализатора. Оценка размеров кристаллитов платины в катализаторе показала, что в случае кристаллитов размером менее 2 нм преобладают циклическая изомеризация и неселективный гидрогенолиз метилциклопентана, в то время как на более крупных кристаллитах преобладают сдвиг связи и селективный гидрогенолиз.

Для случая металлцеолитных катализаторов не существует однозначной точки зрения на механизм реакции изомеризации парафиновых углеводородов: ряд авторов высказывается в пользу бифункционального механизма, для морденитсодержащего катализатора существует предположение о чисто кислотном механизме; высказаны соображения о комбинировании бифункционального и кислотного механизмов на платиниморденитном катализаторе.

Относительная сила металлических и кислотных центров определяет лимитирующую стадию реакции.

Кинетика изомеризации парафиновых углеводородов. Во всех работах, посвященных кинетике изомеризации парафиновых углеводородов на бифункциональных катализаторах, за исключением, стадией, лимитирующей общую скорость реакции изомеризации, считается алкильная перегруппировка карбокатионов. Эта точка зрения подтверждается данными о селективном действии различных промоторов и ядов на металлические и кислотные участки катализатора. Серии опытов по влиянию фтора, натрия, железа и платины на активность алюмоплатиновых катализаторов в реакции изомеризации н-гексана проводились при 400°C , давлении 4 МПа и изменении объемной скорости подачи н-гексана от 1,0 до $4,0\text{ ч}^{-1}$. Опыты на платинированном оксиде алюминия, промотированном различными количествами фтора - от 0 до 15% (рис. 4.18), показали, что по мере увеличения количества фтора в катализаторе до 5% наблюдался значительный рост его изомеризирующей активности; поскольку удельная поверхность катализатора не подвергалась заметным изменениям, рост каталитической активности объясняется изменением химических свойств активной поверхности, а именно усилением кислотности.

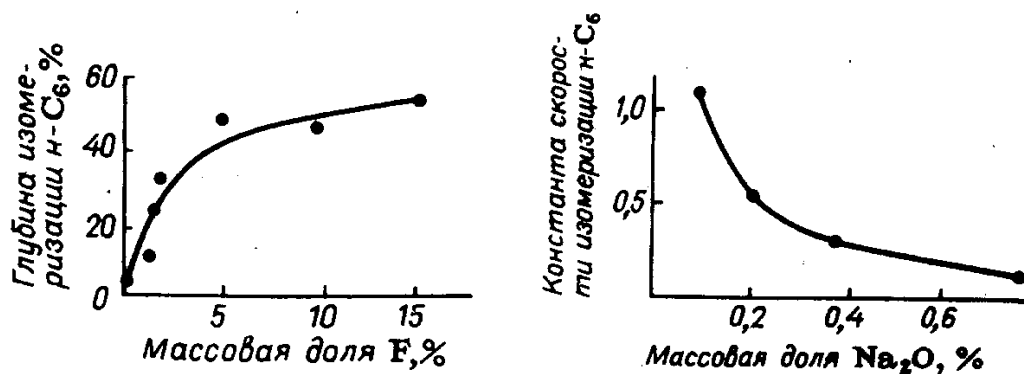


Рис. 5.18 Влияние содержания фтора в катализаторе на глубину изомеризации н-гексана.

Рис. 5.19 Влияние содержания натрия в катализаторе на скорость изомеризации н-гексана.

В опытах с платинированным алюмосиликатом изменение исходной изомеризующей активности катализатора достигалось отравлением катализатора натрием (рис. 5.19). При увеличении количества Na_2O от 0,09 до 0,8%, т. е. в 9 раз, константа скорости изомеризации уменьшалась примерно тоже в 9 раз.

Таким образом, условием получения высокоактивного платинового катализатора изомеризации является применение носителя, обладающего высокой кислотностью.

Далее было исследовано влияние примесей в носителе, которые, не вызывая существенного изменения его кислотности, являются ядами в реакциях гидрирования и дегидрирования.

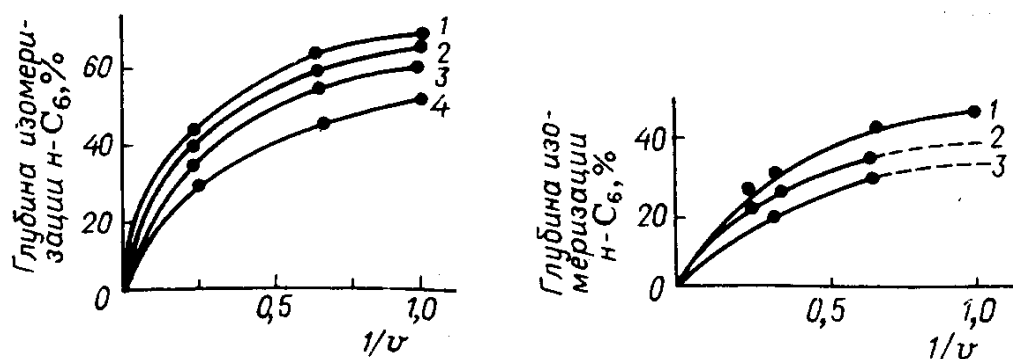


Рис. 5.20. Влияние железа на активность катализатора: Кривая $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$, % k ; 1 - 0,05-1,1; 2 - 0,1-1,0; 3 - 0,2-0,8; 4 - 0,45-0,75

Рис. 5.21. Влияние платины на активность катализатора: Кривая $[\text{Pt}]$, % k , 1 - 0,34-1; 2 - 0,1-0,22; 3 - 0,16-0,025

Образцы платинированного алюмосиликата, в которые вводились различные количества железа (в виде Fe_2O_3), были испытаны в реакции изомеризации н-гексана (рис. 5.20). Активность катализатора при увеличении содержания Fe_2O_3 в 15 раз снижалась лишь в 2,4 раза. То обстоятельство, что резкое изменение дегидрирующей активности катализатора обуславливает лишь относительно небольшое уменьшение глубины изомеризации, подтверждается опытами, проведенными на образцах катализатора, в которых массовая доля платины изменялась от 0,025 до 1%, т. е. в 40 раз. При этом константа скорости реакции изомеризации н-гексана возросла лишь в два раза (рис. 5.21).

Общность кинетических закономерностей для различных катализаторов (на всех катализаторах наблюдается первый порядок реакции по углеводороду

и торможение реакции избытком водорода) также указывает на то, что лимитирующей является стадия, протекающая на кислотных центрах носителя.

В предельных случаях низкого и высокого парциального давления водорода и пониженного содержания металла лимитирующими могут стать стадии, происходящие на металлических центрах катализатора.

В случае металлцеолитных катализаторов лимитирующая стадия зависит от общей поверхности платины и размера кристаллитов металла; для катализаторов с большой поверхностью металла лимитирующая стадия - скелетная изомеризация олефинов.

Кинетические закономерности изомеризации н-пентана на промышленных катализаторах. Представляет интерес анализ кинетических закономерностей, полученных при изучении изомеризации парафиновых углеводородов, например н-пентана, на промышленных катализаторах Pt-Al₂O₃-F, Pt-Al₂O₃-C1 и Pt - НМ, особенно если учесть, что механизм протекания данной реакции на них различен. Изучение кинетики реакции проводилось в проточной установке при циркуляции водородсодержащего газа.

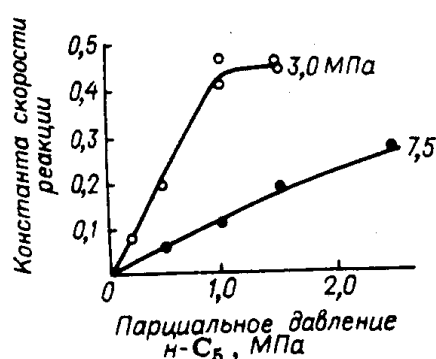


Рис. 5.22 Влияние парциального давления н-пентана на скорость реакции изомеризации. Цифры на кривых - парциальное давление водорода.

Из данных рис. 5.22 видно, что при парциальном давлении водорода 3,0 МПа скорость реакции растет пропорционально увеличению парциального давления пентана до 1,0 МПа; дальнейшее увеличение его до 1,5 МПа не влияет на скорость реакции, подтверждением чему служит практическое постоянство константы скорости реакции при изменении парциального давления н-пентана в этих пределах.

При парциальном давлении водорода 7,5 МПа скорость реакции возрастала пропорционально увеличению парциального давления н-пентана вплоть до 2,5 МПа.

Различный ход кривых на рис. 5.223 объясняется тем, что при парциальном давлении водорода 3,0 МПа насыщение поверхности катализатора н-пентаном наступает при парциальном давлении последнего, близком к 1,0 МПа; при увеличении парциального давления водорода до 7,5 МПа этот предел насыщения сдвигается в область парциальных давлений н-пентана, превышающих 2,5 МПа.

Наблюдаемые факты указывают на существование адсорбционного равновесия между реагирующими веществами на поверхности платинового ката-

лизатора, которое в случае повышения парциального давления водорода сдвигается в сторону преимущественной адсорбции водорода и вытеснения н-пентана с поверхности катализатора. Действительно, как указывают литературные данные, относительные адсорбционные коэффициенты для н-пентана и водорода при 400°C на платиновом катализаторе равны соответственно 1,0 и 6,4. Из сделанного наблюдения следует практический вывод: при осуществлении процессов при общем рабочем давлении 4,0 МПа целесообразно ограничить парциальное давление м-пентана величиной, не превышающей 1,0 МПа.

Результаты опытов по влиянию парциального давления водорода на процесс изомеризации н-пентана при парциальных давлениях н-пентана 0,5 и 1,0 МПа и изменении парциального давления водорода от 1,5 до 9,0 МПа даны на рис. 5.23. При парциальном давлении н-пептона 0,5 МПа и температуре 360, 380 и 400°C уменьшение парциального давления водорода в пределах от 7,5 до 1,5 МПа приводит к пропорциональному увеличению константы скорости реакции изомеризации. При парциальном давлении н-пентана 1,0 МПа, температуре 380°C и изменении парциального давления водорода в тех же пределах наблюдались несколько иные закономерности. Уменьшение парциального давления водорода от 9,0 до 6,0 МПа вызывало пропорциональное снижение константы скорости реакции, однако далее эта зависимость нарушалась.

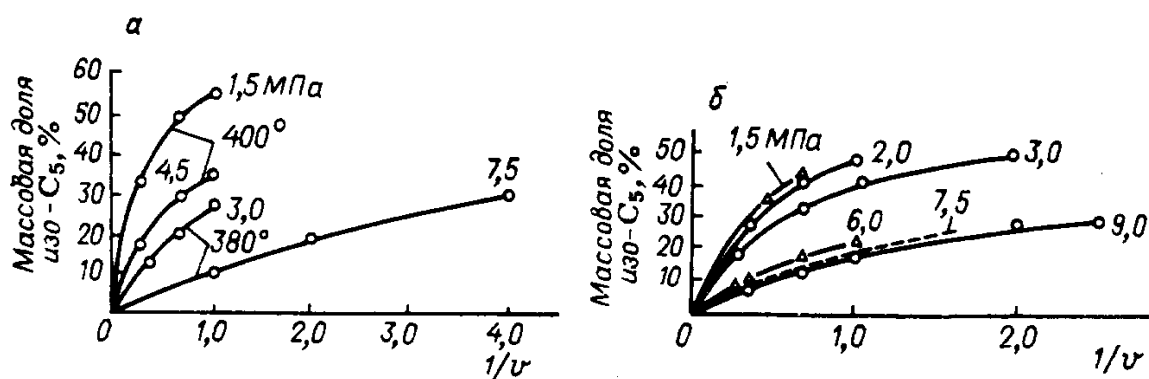


Рис.5.23 Влияние парциального давления водорода на глубину изомеризации н-пентана:

а - парциальное давление н-пептона 0,5 МПа, *б* - 1,0 МПа. Цифры на кривых - парциальное давление водорода.

Как видим, при изменении парциального давления водорода от 6,0 до 3,0 МПа, т. е. в 2 раза, константа скорости реакции изменялась в 3 раза.

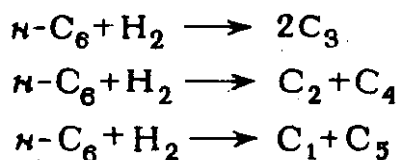
Как уже указывалось, при осуществлении опытов при парциальном давлении водорода 3,0 и 7,5 МПа изменение константы скорости реакции изомеризации с увеличением парциального давления н-пентана носит разный характер. При парциальном давлении водорода 3,0 МПа и н-пептена 1,0 МПа наступает перегиб кривой; далее кривая идет параллельно оси абсцисс. В связи с этим кинетические закономерности при парциальном давлении н-пентана 1,0 МПа

справедливы только в области высоких рабочих давлений (6,0-9,0 МПа), когда еще не наступает насыщение поверхности катализатора н-пентаном.

На основании результатов, полученных при изучении влияния парциального давления водорода и н-пентана, можно предположить, что изменение рабочего давления в пределах 1,5-10,0 МПа не должно отражаться на скорости реакции при условии сохранения парциального давления н-пентана не выше 1,0 МПа. При дальнейшем повышении парциального давления н-пентана увеличение рабочего давления должно приводить к торможению реакции изомеризации.

Что касается самого факта торможения реакции изомеризации н-пентана водородом, то в соответствии с установившимся в настоящее время взглядом на механизм реакции изомеризации н-парафиновых углеводородов на бифункциональных катализаторах, реакция протекает через стадию дегидрирования н-алкана с образованием олефинового углеводорода. Следуя этой схеме, торможение реакции водородом можно объяснить снижением концентрации олефина вследствие гидрирования его в парафиновый углеводород, а также явлениями адсорбционного вытеснения пентана водородом с поверхности катализатора.

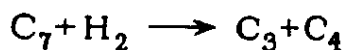
Реакции, сопровождающие изомеризацию. Реакция изомеризации сопровождается рядом побочных реакций - крекинга, гидрокрекинга и диспропорционирования; так, молекула н-гексана может подвергаться гидрокрекингу в следующие продукты:



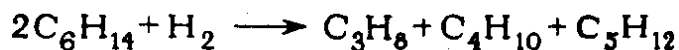
Необходимо отметить, что основным направлением реакций гидрокрекинга является превращение н-гексана в пропан и бутан, реакция с образованием метана практически не имеет места. Реакция диспропорционирования происходит с образованием парафиновых углеводородов с более низкой и высокой молекулярной массой:



При протекании реакции диспропорционирования парафиновых углеводородов на морденитсодержащих цеолитных катализаторах в продуктах реакции не обнаруживаются углеводороды с молекулярной массой выше исходного, так как имеет место реакция их гидрокрекинга



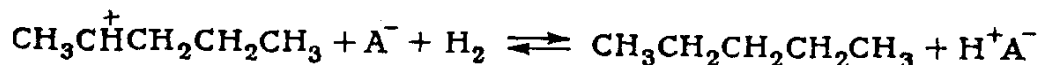
Поэтому основная реакция при осуществлении диспропорционирования гексанов на цеолитном катализаторе в среде водорода приблизительно соответствует суммарному уравнению



О механизме реакции диспропорционирования парафиновых углеводородов существуют различные точки зрения: для алюмоплатиновых катализаторов, модифицированных хлором, предполагают следующее протекание реакций :



Карбкатион в кислотной системе находится в равновесии с олефинами (I), которые совместно с карбкатионом могут подвергаться алкилированию (II) и реакции крекинга (III). Гексен, образующийся по уравнению (III), может алкилироваться с C₅-карбкатионом до C₁₁-карбкатиона (по схеме 11), последний подвергается крекингу и т. д. В случае гексанов и гептанов реакции диспропорционирования могут протекать значительно быстрее, так как более высокомолекулярные карбкатионы могут присутствовать в более высоких концентрациях. Результатом высокой концентрации высших олефинов будет гидридный перенос от олефина к карбкатиону, что приведет к образованию аллильных ионов карбония и в свою очередь, к дезактивации катализатора. Реакцию диспропорционирования можно подавить, снизив концентрацию карбкатиона и, следовательно, концентрацию олефинов. Добавление водорода может сдвинуть равновесие по уравнению

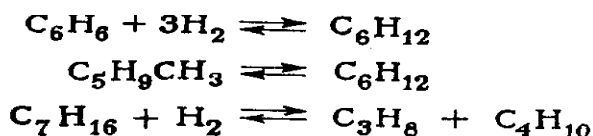


Уменьшение концентрации карбкатиона приводит к снижению скорости диспропорционирования. Существует мнение, что на цеолитсодержащих катализаторах, в частности на мордените в катионзамещенных формах (H, Mo, Ca, Sr), диспропорционирование протекает за счет реакций трансметилирования. По некоторым данным, наиболее существенную роль играют отщепление и масс-межмолекулярный перенос C₂-фрагментов. Ряд исследователей высказываются за механизм реакций по схеме конденсация - крекинг, т. е. без образования низкомолекулярных алкилирующих агентов.

В промышленных процессах изомеризации н-пентана и н-гексана на катализаторах Pt-Al₂O₃-F, Pt-Al₂O₃-Cl, Pt-НМ-Al₂O₃ найден баланс между реакциями изомеризации, гидрокрекинга и диспропорционирования, который позволяет осуществить процесс с высокой селективностью; в случае изомеризации гептанов не достигнуто удовлетворительных результатов.

При осуществлении процессов изомеризации пентан-гексановых фракций, выкипающих до 70°C, в состав их помимо пентанов и гексанов входят высококипящие парафиновые углеводороды, нафтеновые и ароматические углеводороды (бензол, метилциклопентан, циклогексан, гептаны).

В процессе изомеризации на платиновых катализаторах эти углеводороды подвергаются превращениям в соответствии с условиями термодинамического равновесия для каждого углеводорода по нижеследующим реакциям:



Влияние нафтенов на активность катализаторов в реакции изомеризации парафинов различается в зависимости от природы катализатора и условий осуществления реакции. В процессе высокотемпературной изомеризации на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором, нафтены, пока их массовая доля не превышает 15%, практически не оказывают влияния на глубину изомеризации парафинового углеводорода.

В процессе низкотемпературной изомеризации на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном хлором, в присутствии нафтенов скорость реакции снижается. В случае осуществления реакции изомеризации н-гексана в жидкой фазе на сверхкислотных катализаторах влияние нафтеновых углеводородов специфично. Как следует из рассмотрения результатов, представленных на рис. 5.24, циклогексан оказывает промотирующее действие на скорость изомеризации н-гексана на HF-SbF₅; в противоположность этому реакции крекинга и диспропорционирования подавляются.

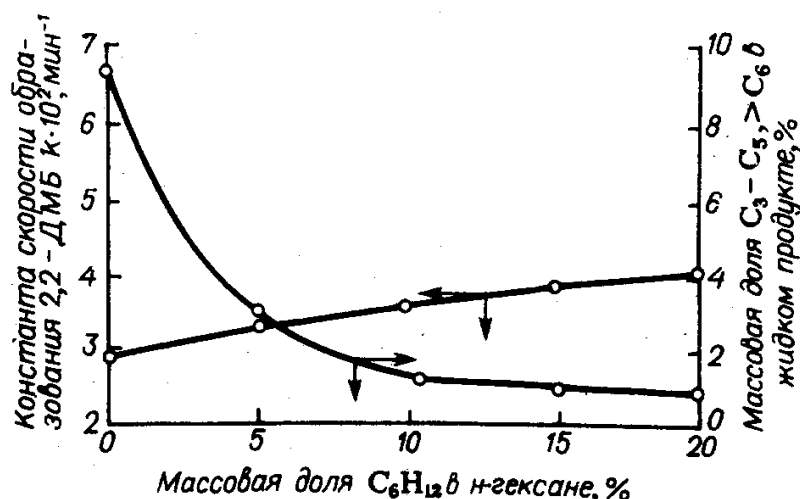


Рис. 5.24 Влияние циклогексана на константу скорости образования 2,2-диметил-бутана и образование побочных продуктов при изомеризации н-гексана: $T=50^\circ\text{C}$; $P_{H_2}=0,4\text{МПа}$; мольное отношение C_6H_{14} : $MF_5=10$, $HF:MF_5=10$; время реакции 30 мин.

Влияние циклогексана на скорость реакции изомеризации н-парафина и побочных реакций уменьшается по мере увеличения содержания циклогексана в исходном сырье. Для объяснения полученных результатов было изучено превращение циклогексана в присутствии $HF - SbF_5$, которое показало, что помимо изомеризации циклогексана в метилциклопентан наблюдается образование изогексанов в количествах до 8% (рис. 5.25).

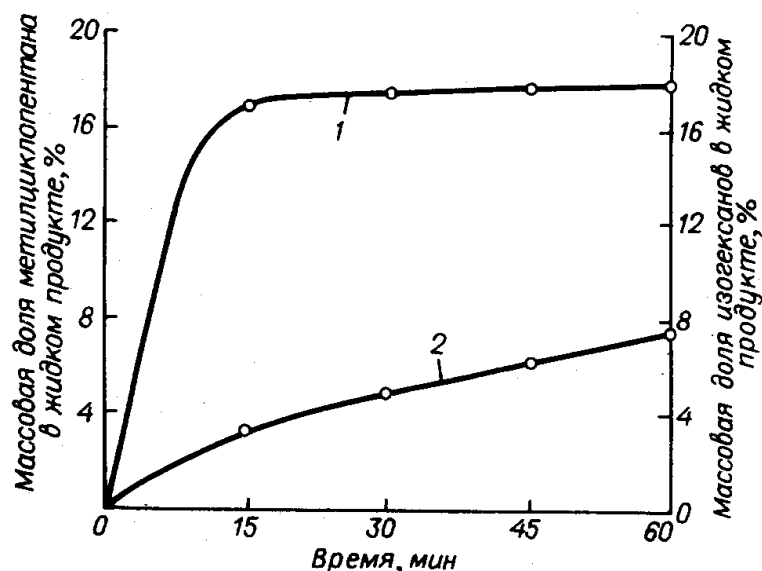
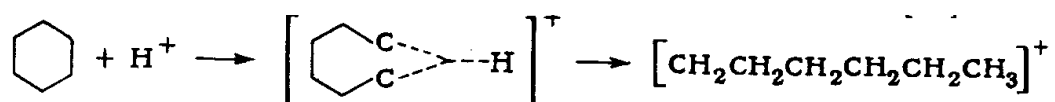


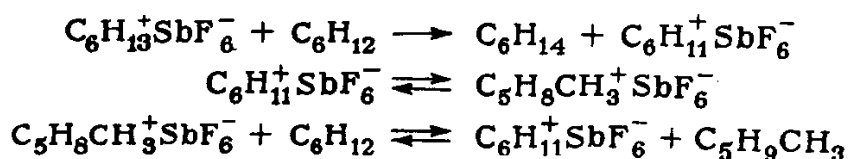
Рис. 5.25 Кривые накопления метилциклопентана (1) и изогексанов (2) при изомеризации циклогексана: $T=50^\circ\text{C}$; $P_{H_2}=0,4\text{МПа}$; мольное отношение $C_6H_{12}:MF_5=15$, $HF:MF_5=10$.

На основании полученных результатов превращение циклогексана в присутствии $HF - SbF_5$ можно представить следующим образом: при протолизе С-

С-связи циклогексана образуется циклогексониевый ион, который, расщепляясь, дает гексильный катион:



В результате этой реакции катализатор переходит в R-форму - раствор $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SbF}_6^-$ в HF. Следующим актом является образование циклогексильного иона, который претерпевает перегруппировку в метилциклопентильный катион и отрывает гидрид-ион от нейтральной молекулы углеводорода:



Из представленной схемы видно, что изомеризация циклогексана сопровождается образованием изогексанов. Реакция протекает до тех пор, пока все гексильные катионы в комплексе R^+MF_6^- не будут замещены на циклогексильный или метилодклопентильный ион $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Водород не участвует в образовании гексанов, скорость реакции не изменяется в отсутствие водорода (табл. 3).

Таблица 5.10 Превращение циклогексана на сверхкислотном катализаторе HF-SbF₅ Условия: температура 50°C; мольное отношение $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{MF}_5=15$, $\text{HF}:\text{MF}_5=10$; время контакта 60 мин.

p_{H_2} , МПа	Массовая доля метилциклопентана во фракции нафтен, %	Конверсия циклогексана, %	Массовая доля в продукте, %	
			гексанов	$\text{C}_3-\text{C}_5, > \text{C}_6$
4	17,82	24,21	7,44	0,34
0	17,98	26,79	8,00	2,74

Отсюда можно сделать вывод, что влияние нафтенных на превращение парафиновых углеводородов определяется характером взаимодействия нафтенных с катализатором. В сверхкислотных средах HF - SbF₅ нафтенные образуют комплекс RMF_6 , как и парафиновые углеводороды. Скорость образования этого комплекса для различных углеводородов неодинакова и убывает в ряду $\text{C}_6\text{H}_{12} \approx \text{C}_5\text{H}_{12} > \text{C}_5\text{H}_{14} > \text{C}_6\text{H}_{14}$. Эта закономерность объясняет, почему при добавлении циклогексана скорость изомеризации н-гексана увеличивается, а для н-пентана остается неизменной.

Нафтенные углеводороды являются более сильными органическими оснотворениями, чем парафины, поэтому присутствие их в сырье должно снижать

возможность прямого присоединения карбокатиона по s -связи парафинов, которое ведет к образованию продуктов распада и циклических углеводородов.

Можно предположить также, что образование продуктов крекинга и диспропорционирования протекает по механизму, включающему участие олефинов; в этом случае роль нафтендов должна сводиться к алкилированию непредельных соединений.

На алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором, взаимного влияния пентанов и гексанов при изомеризации не наблюдается. В случае проведения реакции на алюмоплатиновом катализаторе, промотированном хлором, и на морденитсодержащих катализаторах с увеличением содержания пентанов в сырье увеличивается выход изогексанов, в том числе и 2,2-диметилбутана.

Показано, что при смешении n -пентана и n -гексана скорость изомеризации n -пентана снижается, в то время как скорость изомеризации n -гексана увеличивается (рис. 5.26). Эти результаты соответствуют гипотезе о том, что n -гексан адсорбируется сильнее, чем n -пентан. Так как молекулы n -пентана и n -гексана достаточно малы, чтобы не задерживаться в порах морденита, то диффузия в порах не должна оказывать влияние на константу скорости реакции. Следовательно, единственное объяснение наблюдаемого явления - это преимущественная адсорбция n -гексана на активных центрах морденита. Статистический анализ показывает, что модель, соответствующая преимущественной адсорбции n -гексана, более корректна.

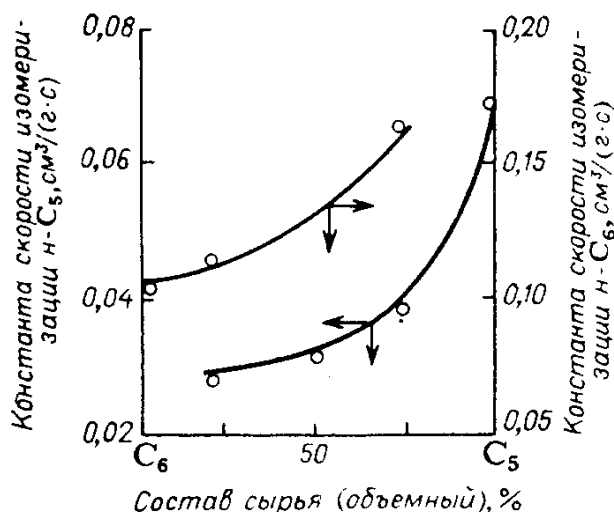


Рис. 5.26. Изомеризация n -пентана, n -гексана и их смесей на Pt-NM - Al_2O_3 : $T=140^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=2,2$ МПа: мольное отношение H_2 : углеводород = 10.

Приведенные здесь данные имеют большое практическое значение. При выборе состава сырья, оценке результатов и показателей изомеризации парафиновых углеводородов в различных процессах необходимо учитывать углеводородный состав сырья, в особенности содержание пентанов и нафтендов; увели-

чение содержания пентанов всегда приводит к более благоприятному протеканию процесса изомеризации, в частности к более высокому октановому числу получаемого изомеризата.

Вопрос о влиянии водорода на протекание реакции изомеризации парафиновых углеводородов на рассмотренных катализаторах обсуждался в ряде работ, но до сих пор не получил однозначного толкования.

На алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором, реакция изомеризации парафиновых углеводородов не происходит в отсутствие водорода; если катализатор модифицирован хлором, реакция в начальный период протекает и в отсутствие водорода (то же явление имеет место и на фторидах металлов V и VI групп, активированных фтороводородом), но с течением времени ее скорость постепенно уменьшается.

Чтобы реакция изомеризации на металлсодержащем катализаторе протекала постоянно, ее необходимо осуществлять в среде водорода. Это связано с явлениями адсорбции и диссоциации водорода на металле и переноса частиц водорода с металла на носитель. Имеют место также явления конкурентной адсорбции водорода и промежуточных ненасыщенных соединений на поверхности катализатора, при этом часть этих соединений вытесняется водородом с поверхности катализатора, что также обеспечивает его стабильную работу.

Несмотря на различный механизм превращения парафиновых углеводородов на всех рассмотренных катализаторах, для них наблюдается общность кинетических закономерностей и торможение реакции изомеризации парафиновых углеводородов избытком водорода. Для всех катализаторов зависимость скорости реакции от парциального давления водорода носит экстремальный характер после достижения определенной концентрации водорода на поверхности катализатора. Величина и положение максимума зависят от типа катализатора, температуры и молекулярной массы парафинового углеводорода.

При низком давлении водорода скорость реакции изомеризации определяется скоростью образования промежуточных ненасыщенных соединений, которые десорбируются в газовую фазу путем вытеснения их с поверхности катализатора водородом. Таким образом, возрастание скорости реакции изомеризации при увеличении парциального давления водорода от нуля до определенной величины связано с явлениями ограничения избыточных концентраций промежуточных ненасыщенных соединений; тем самым водород препятствует образованию из них прочно адсорбированных соединений на поверхности катализатора. С увеличением парциального давления водорода выше определенного промежуточные соединения и водород начинают конкурировать за участки поверхности, ответственные за протекание реакции, и дальнейшее увеличение давления водорода приводит к уменьшению скорости реакции.

В случае осуществления реакции на алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором и хлором, и на металлцеолитных катализаторах скорости реакций гидрокрекинга и диспропорционирования имеют максимальное значение в отсутствие водорода, постепенно уменьшаются при увеличении парциального давления водорода до некоторого предела и увеличиваются при дальнейшем его повышении.

Итак, существует оптимальное соотношение концентрации водорода и углеводорода на поверхности катализатора, при котором устанавливается равновесие между процессами регенерации поверхности катализатора водородом и адсорбционным вытеснением молекул углеводорода водородом с поверхности катализатора и ограничением протекания побочных. реакций. Определение области оптимального соотношения очень важно для выбора технологических параметров процесса, определяющих активность, селективность и стабильность катализатора. Было показано, что в случае осуществления реакции изомеризации н-гексана на HF-SbF₅ с увеличением парциального давления водорода скорость реакций гидрокрекинга и диспропорционирования н-гексана снижается, одновременно несколько снижается и скорость его изомеризации (рис.5.27).

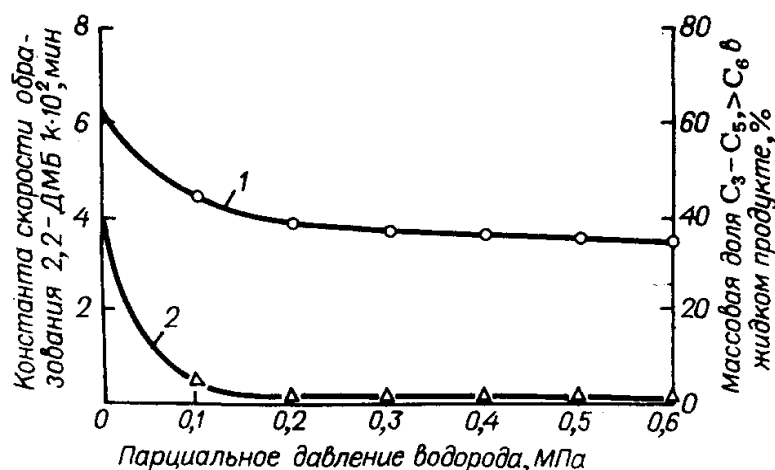


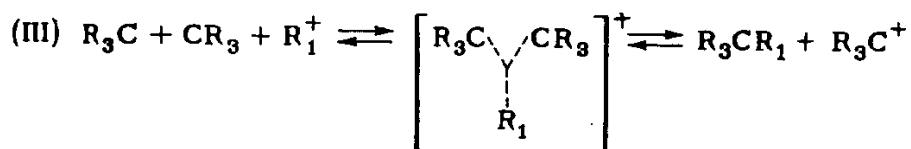
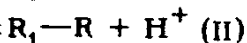
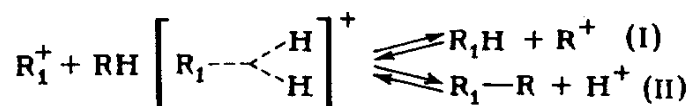
Рис. 5.27. Зависимость константы скорости образования 2,2-диметилбутана (I) и выхода побочных продуктов (2) от парциального давления водорода при изомеризации н-гексана: $T=50^{\circ}\text{C}$; мольное отношение $C_6H_{14} - SbF_5 = 10:1$; $HF: SbF_5 = 10:1$; время реакции 60 мин.

В присутствии катализаторов $HCl - AlCl_3$ и $HF - BF_3$ ингибирование водородом реакции гидрокрекинга и диспропорционирования, а также реакции изомеризации объясняется снижением концентрации карбокатионов по реакции

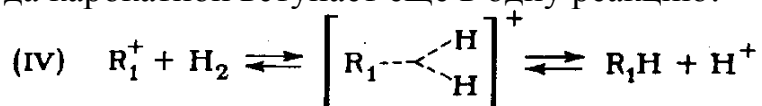


Согласно взглядам Ола, взаимодействие карбокатиона и молекулы парафинового углеводорода протекает через образование промежуточного пентако-

ординированного иона, который может расщепляться по нескольким вариантам:



Первая из этих реакций является лимитирующей стадией изомеризации парафинового углеводорода, образование продуктов крекинга и диспропорционирования обусловлено протеканием реакций (II) и (III); в присутствии водорода карбокатион вступает еще в одну реакцию:



Эта реакция конкурирует с реакциями (I) - (III). Таким образом, водород снижает скорости реакций изомеризации, гидрокрекинга и диспропорционирования парафиновых углеводородов в присутствии сверхкислот. Как уже упоминалось, высказано предположение об участии водорода в медленной стадии реакции изомеризации адсорбированных фрагментов на кислотных центрах катализатора.

Дезактивация алюмоплатиновых катализаторов углеродистыми отложениями

Г. К. Боресков считает основным фактором, вызывающим старение катализаторов, воздействие реакционной среды. Дезактивация катализаторов, вызванная их закоксовыванием, рассматривается в ряде работ. Анализируется комплекс причин, которые могут изменить активность катализаторов при закоксовывании, в частности возможность химического взаимодействия продуктов уплотнения с активными центрами катализатора, физическая дезактивация, связанная с экранированием и блокировкой коксом активной поверхности и пор, разрушение катализаторов в процессе закоксовывания и др. Интенсивность отравления катализатора коксом определяется не только количеством кокса, но и существенно зависит от условий коксования и природы каталитической реакции.

В качестве возможных причин токсичности кокса для бифункциональных платиновых катализаторов рассматриваются различие структур коксовых отложений, изменение распределения кокса между металлом и носителем при изменении условий коксования, избирательное отравление металлических центров, катализирующих данную реакцию.

Изучение процесса коксообразования на алюмоплатиновых катализаторах не привело до настоящего времени к однозначным выводам.

Для бифункциональных платиновых катализаторов была предложена консекутивная схема образования кокса, заключающаяся в протекании ряда последовательных реакций нерегулярной полимеризации и поликонденсации ненасыщенных промежуточных продуктов, образующихся в результате дегидрирования углеводородов и перераспределения водорода (рис. 5.28). Выход кокса зависит от типа превращаемого углеводорода; к числу наиболее коксогенных относятся диеновые, циклопентадиеновые и инденовые углеводороды.

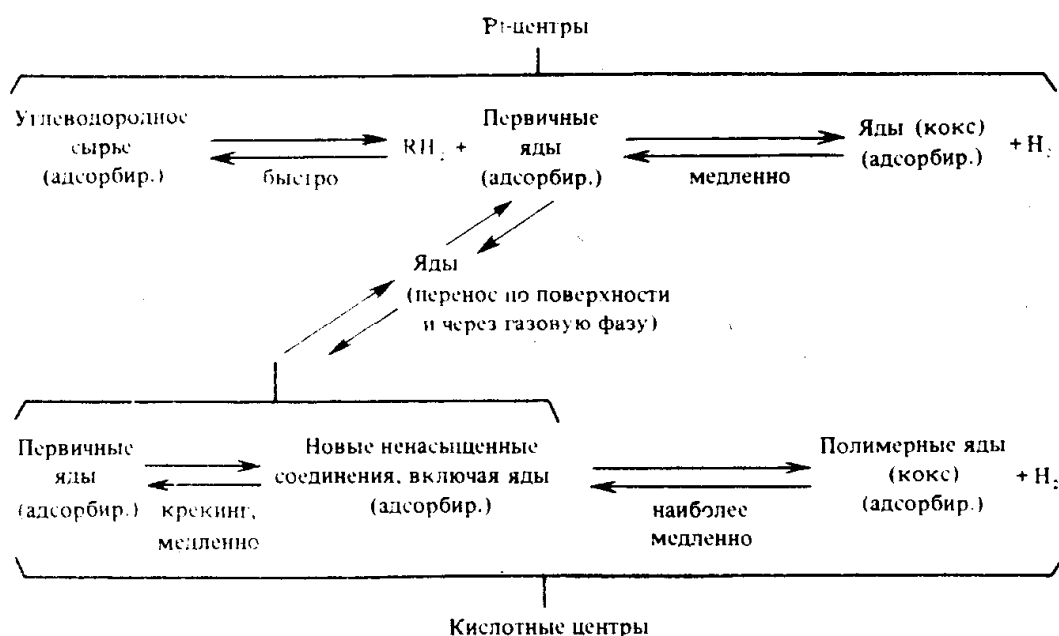


Рис. 5.28. Процесс образования кокса на алюмоплатиновом катализаторе.

Первой стадией образования кокса является возникновение на платиновых центрах моноциклических диолефинов, частично полимеризующихся в полициклические с несколькими двойными связями; последние мигрируют на кислотные центры носителя, где подвергаются крекингу с образованием новых ненасыщенных углеводородов, которые затем полимеризуются. Отсюда следует вывод, что падение активности алюмоплатиновых катализаторов вызывается накоплением на кислотных центрах носителя промежуточных соединений и их последующей полимеризацией.

В ряде работ отравление бифункционального катализатора коксом связывается с действием его на металлические центры.

Данные указывают на возможность изменения удельной активности металла в процессе зауглероживания. Существенное влияние на изменение активности и селективности катализатора оказывает структура коксовых отложений. Образующийся неупорядоченный углеродсодержащий слой на поверхности металла токсичен для реакции дегидрирования и не подавляет реакции гидроге-

нолиза. Степень упорядоченности кокса определяется типом кристаллической грани металла и температурой реакции.

Показано, что контакт алюмоплатиновых катализаторов с углеводородной средой приводит к уменьшению поверхности металла вследствие блокировки его углеродистыми отложениями, а также за счет его кристаллизации и образования шпинели при взаимодействии с носителем.

Одной из важных проблем, связанных с дезактивацией алюмоплатиновых катализаторов под действием кокса, является распределение образующегося углерода между металлом и носителем.

Показано, что кокс может блокировать и металлические, и кислотные центры катализатора. В процессе риформинга на алюмоплатиновых катализаторах кокс блокирует в первую очередь платину и затем, в небольшой степени, кислотные центры носителя. Некоторые авторы использовали методику избирательного отравления различных активных центров сернистыми и азотистыми соединениями. После отравления катализатор испытывали в реакции дегидрирования циклогексана. Авторы пришли к выводу, что закоксовыванию подвергаются и металлические, и кислотные центры катализатора. В последние годы появился ряд работ по исследованию углеродистых отложений. Образующихся на поверхности платиновых катализаторов, с использованием метода дифференциального термического анализа (ДТА).

Показано, что в процессе регенерации закоксованных алюмоплатиновых катализаторов на дериватограмме можно выделить два максимума, связанных с горением кокса соответственно на платине и оксиде алюминия; по размерам полученных пиков оценивалось распределение кокса в системе металл - носитель.

Дальнейшее развитие эти исследования получили в работе. При выжигании кокса с поверхности алюмоплатинового катализатора на дериватограмме наблюдалось три экзоэффекта, в области температур 170-230, 350-400 и 420-450°C. Их положение мало зависит от содержания платины в катализаторе,

углеводородного состава сырья и продолжительности закоксовывания (рис. 5.29).

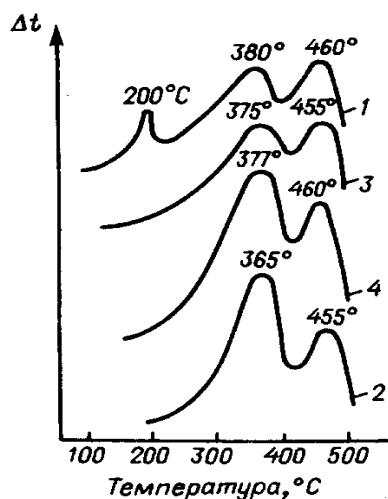


Рис. 5.29. Влияние концентрации платины, состава сырья и продолжительности закоксовывания на динамику горения кока в алюмоплатиновом катализаторе:

Кривая	[Pt], %	τ , ч	Сырье
1	0,35	3	n-Додекан
2	2,3	3	„
3	0,35	1	Дегидрогенизат C ₁₂
4	0,36	720	Фракция n-парафинов

С целью идентификации полученных пиков было изучено горение кокса на различных образцах катализаторов и носителей. Оказалось, что максимум на дериватограмме при 170-230°C соответствует горению адсорбированных углеводородов: положение его смещается от 170 до 230°C при переходе от n-парафиновых углеводородов к ароматическим. Тщательная сушка закоксованных катализаторов в водороде приводила к исчезновению этого пика.

Вторая область горения алюмоплатинового катализатора (350-400°C) соответствует удалению кокса, находящегося в непосредственном контакте с платиной. При выжигании закоксованного носителя без платины он отсутствует. После завершения горения в этой области температур поверхность платины в закоксованном катализаторе соответствует исходной.

Третья зона (400-480°C) характеризует горение кокса на оксиде алюминия, т. е. практически без участия платиновых центров окисления. Этот пик присутствует на всех термограммах алюмоплатиновых катализаторов и является единственным на термограмме закоксованного оксида алюминия без платины.

Представляют интерес результаты исследования методом ДТА алюмоплатиновых катализаторов, промотированных элементами IV группы. Установлено, что введение элементов IV группы в алюмоплатиновый катализатор не влияет на положение максимума при 400-480°C, но приводит к исчезновению максимума при 350-400°C. При отсутствии платины промоторы не оказывают существенного влияния на температуру горения кокса. Полученные данные были подтверждены определением дисперсности платины в свежих и закоксованных катализаторах. Все это свидетельствует о предотвращении блокировки поверхности платины коксом в присутствии элементов IV группы.

Рассмотрены методы регулирования процессов закоксовывания катализаторов на примерах протекания процесса коксообразования по консекutivoй схеме. Процесс коксообразования по консекutivoй схеме исследуется с учетом связи целевых и побочных реакций, приводящих к реакциям уплотнения.

В случае реакций с конкурентной связью (гидрирование, гидрокрекинг, гидроизомеризация, риформинг и др.) имеются три возможности увеличить скорость реакций, приводящие к увеличению выхода целевых продуктов. Первая - это повышение концентрации компонентов, увеличивающих выход целевых продуктов с одновременным уменьшением концентрации веществ, склонных к уплотнению. Вторая возможность связана с разным порядком реакции

образования целевых продуктов и продуктов уплотнения. Так, в процессах риформинга, изомеризации и гидрокрекинга уменьшение равновесной концентрации олефинов достигается повышением давления в системе; при изомеризации н-гексана на алюмоплатиновом катализаторе целевой продукт и продукт уплотнения образуются из одного промежуточного продукта - гексана, но порядок реакции изомеризации первый, а реакции уплотнения - второй, что позволяет, повышая парциальное давление водорода и снижая равновесную концентрацию олефина, снизить скорость реакции уплотнения. Повышение давления водорода сдвигает равновесие реакции дегидрирования - гидрирования в сторону увеличения гидрирования ненасыщенных продуктов.

Третья возможность основана на избирательном промотировании каталитических центров целевой реакции или отравления центров реакции уплотнения, т. е. воздействию на определяющую стадию реакции. В качестве примера может служить промотирование алюмоплатинового катализатора дегидрирования парафиновых углеводородов. Введение в состав катализатора щелочных металлов приводит к снижению кислотности алюмоплатинового катализатора и обуславливает подавление в процессе дегидрирования парафиновых углеводородов реакций крекинга, изомеризации и коксообразования, идущих с участием кислотных центров, что, однако, не приводит к сохранению стабильности из-за одновременного уменьшения поверхности платины.

Как уже говорилось, в ряде работ последних лет показана возможность существенно увеличить удельную активность платины путем введения в алюмоплатиновые катализаторы добавок ряда элементов, модифицирующих платину и ускоряющих медленную стадию десорбции ненасыщенных продуктов с поверхности катализатора. Наиболее распространенными промотирующими добавками являются элементы подгруппы германия, введение которых в состав алюмоплатинового катализатора, не уменьшая количества кокса на катализаторе, предотвращает отложение его на платине.

Промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов

Современные промышленные катализаторы изомеризации парафиновых углеводородов являются в основном бифункциональными и представляют каталитические системы металл - носитель.

Г. К. Боресков указывает на стабилизирующую роль носителя в бифункциональном катализаторе, которая обусловлена химическим взаимодействием с металлом, проявляющимся в тем большей степени, чем дисперснее металл. Это означает, что каталитические свойства таких систем уже не определяются только металлом, а должны относиться ко всей химической системе металл - носитель и зависеть от природы носителя и характера его взаимодействия с металлом.

В настоящее время влияние металлических компонентов катализатора на состояние активных центров носителя и обратное влияние активных центров носителя на состояние металлических компонентов является общепризнанным и подтверждается многочисленными теоретическими и экспериментальными работами.

Основные принципы технологии процесса изомеризации парафиновых углеводородов

Скорость изомеризации нормальных парафиновых углеводородов резко возрастает с увеличением их молекулярной массы, в связи с этим целесообразно осуществлять раздельную изомеризацию н-бутана, н-пентана и н-гексана в условиях оптимальных для каждого углеводорода.

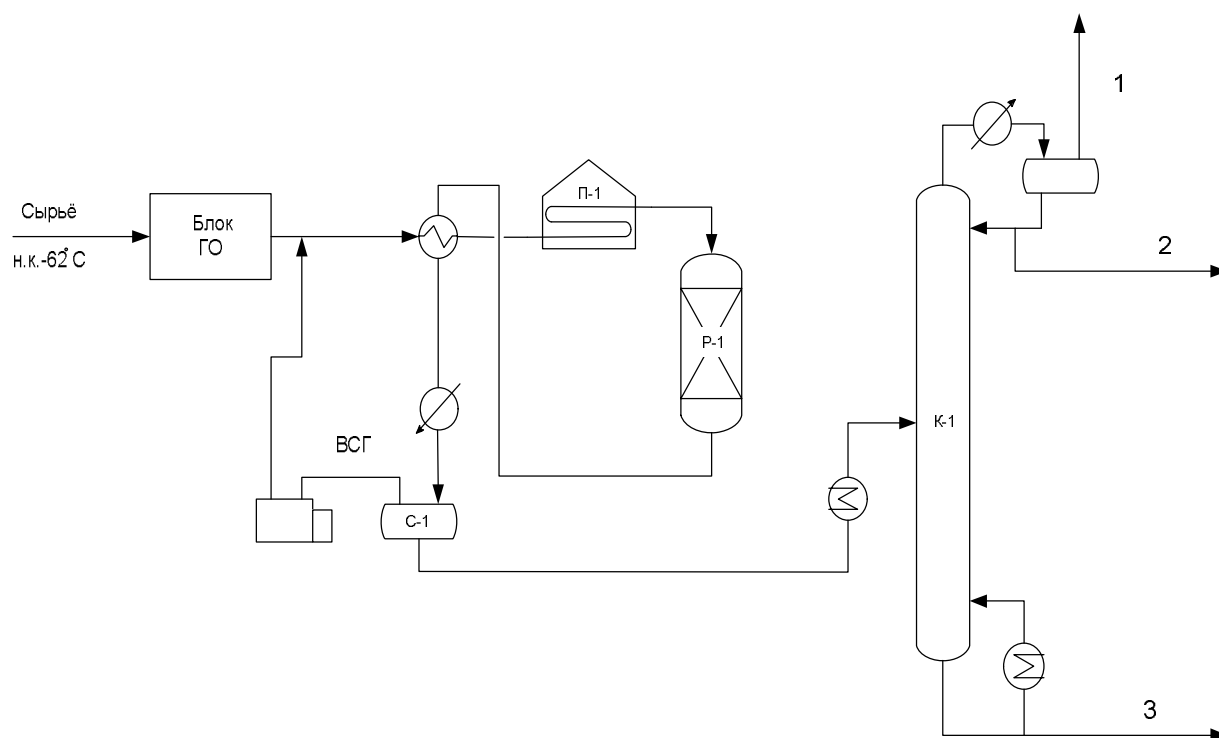
Термодинамические закономерности реакции изомеризации ограничивают глубину превращения данного парафинового углеводорода в зависимости от температуры процесса при однократном пропуске сырья над катализатором. Чем ниже температура процесса, тем большая глубина изомеризации достигается „за проход". Для полного превращения исходного сырья процесс следует осуществлять по схеме с рециркуляцией непревращенного углеводорода.

Изомеризации парафиновых углеводородов сопутствуют реакции гидрокрекинга и диспропорционирования. Для каждого катализатора и углеводорода должны быть выбраны оптимальные условия, при которых эти побочные реакции сводятся к минимуму.

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 достигнутую глубину изомеризации и стабильность катализатора во времени.

Исследования влияния примесей, содержащихся в сырье и водороде (сернистые, азотсодержащие соединения, вода, оксиды углерода), позволили установить предельные ограничения по их содержанию и рекомендовать мероприятия по удалению этих примесей из сырья и водорода.

Выбранные параметры процесса и средства защиты от отравления примесями позволяют эксплуатировать катализаторы длительное время без снижения показателей процесса.



5.30 Принципиальная технологическая схема установки изомеризации пентан-гексановой фракции

1 – газы $\text{C}_1\text{-C}_2$, 2 – рефлюкс, 3 – изомеризат.

6. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

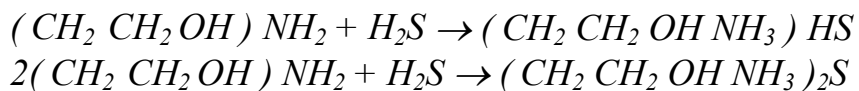
6.1 РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Нефть представляет собой сложную природную смесь органических веществ (углеводородов) и является основным источником получения современных видов жидкого топлива – бензина, керосина, дизельного и котельного топлива, а также газовых фракций. Углеводородные газы получают при первичной перегонке нефти, а также в процессах каталитической и термической переработки нефтяных фракций и остатков. Они в основном состоят из углеводородов C_1 - C_4 и некоторого количества более тяжелых компонентов. В зависимости от типа процесса переработки нефтяных фракций газы могут содержать в основном насыщенные углеводороды (процессы перегонки нефти и нефтяных фракций, гидрогенизационные процессы, риформинг, изомеризация и т.п.) или непредельные (каталитический крекинг, термодеструктивные процессы).

Предельные углеводородные газы подвергают, как правило, газофракционированию на установках ГФУ, а непредельные разделяют на АГФУ (абсолютно-газофракционирующих установках).

На этих установках осуществляется очистка сырья от содержащегося в нем сероводорода, с последующим проведением глубокой перегонки, продуктом чего являются бензиновые и узкие газовые фракции.

Очистка сырья от сероводорода осуществляется водным раствором моноэтаноламина (МЭА), который взаимодействует с сероводородом по следующей реакции:



Процесс сероочистки происходит при температуре до 40°C , при более высоких температурах качество сероочистки ухудшается, т.к. возможен процесс обратной реакции. Регенерация насыщенного сероводородом МЭА производится путем его нагрева до температуры 105 - 120°C , при которой происходит обратная реакция.

Фракционирование сжиженных газов.

Процесс разделения многокомпонентной смеси на фракции, основанный на разности температуры кипения компонентов, называется ректификацией. На установках ГФУ и АГФУ процесс ректификации осуществляется в ректификационных колоннах - вертикальных аппаратах, оборудованных сложными внутренними устройствами – тарелками и насадками различных видов.

В процессе ректификации на установках ГФУ сжиженные углеводородные газы, подлежащие разделению на фракции, нагреваются, причем часть содержащихся в них компонентов переходит в газовую фазу. Разогретая газожидкостная смесь подается в среднюю (или нижнюю) часть ректификационных колонн. Жидкая фаза стекает по тарелкам вниз, при этом из нее под действием поднимающихся с низа колонны паров продолжают испаряться легкокипящие

компоненты, паровая фаза поднимается вверх. На каждой тарелке происходит контакт газов со стекающей с вышележащих тарелок жидкой фазой. В результате наиболее тяжелые, имеющие более высокую температуру кипения компоненты конденсируются и, смешиваясь со стекающим с тарелки потоком жидкости, опускаются вниз. Оставшиеся газообразные компоненты поднимаются на вышележащую тарелку, где описанный процесс повторяется.

Поток жидкости, стекающий по тарелкам в низ колонны, называется флегмой. Начало ему дает часть продукта, выходящего в паровой фазе с верха колонны, сконденсированного в холодильниках-конденсаторах и возвращаемого на верхнюю тарелку колонны в качестве острого орошения. Стекая по тарелкам вниз, флегма обогащается конденсирующимися в ней наиболее тяжелыми компонентами из потока поднимающихся вверх газов. Конденсируясь, компоненты газового потока отдают потоку флегмы тепло, за счет которого из нее испаряются наиболее легкие, кипящие при более низкой температуре компоненты. Таким образом, на тарелках ректификационной колонны одновременно протекают процессы теплообмена (передачи тепла от потока горячих газов потоку более холодной флегмы) и массопередачи (перехода легкокипящих компонентов из жидкого потока в газовый поток, а тяжелых - из газового потока в жидкостной). В результате этих процессов при установившемся режиме на каждой тарелке колонны устанавливается определенная температура и соответствующий равновесный состав жидкой и газообразной фаз.

Фракционирование сжиженных газов на установках ГФУ состоит из следующих процессов.

Деэтанализация углеводородного сырья. Заключается в выделении углеводородного сырья легких углеводородов C_1 - C_2 (метан, этан). Происходит в деэтанизаторе - колонне К-1 (рис. 5.1). Легкие углеводороды выводятся в топливную сеть завода.

Получение пропановой фракции. Процесс происходит в пропановой колонне К-2. Сырьем является деэтанализованная фракция, полученная в колонне К-1. В результате ректификации выделяют две фракции: пропановую фракцию с верха К-2 и бутан-пентановая фракцию с низа колонны. Пропановая фракция выводится с установки как компонент бытового сжиженного газа, а фракция суммы бутанов и выше является сырьем колонны К-3.

Дебутанизация. При получении бутановой фракции процесс происходит в К-3. Сырьем является бутан-пентановая фракция, полученная при депропанализации в колонне К-2. В результате ректификации выделяют две фракции: бутановую фракцию с верха К-3 и фракцию C_5 с низа колонны. Бутановая фракция может выводиться с установки частично в топливную сеть, а вторая часть в парк сжиженных газов в качестве компонента бытового сжиженного газа.

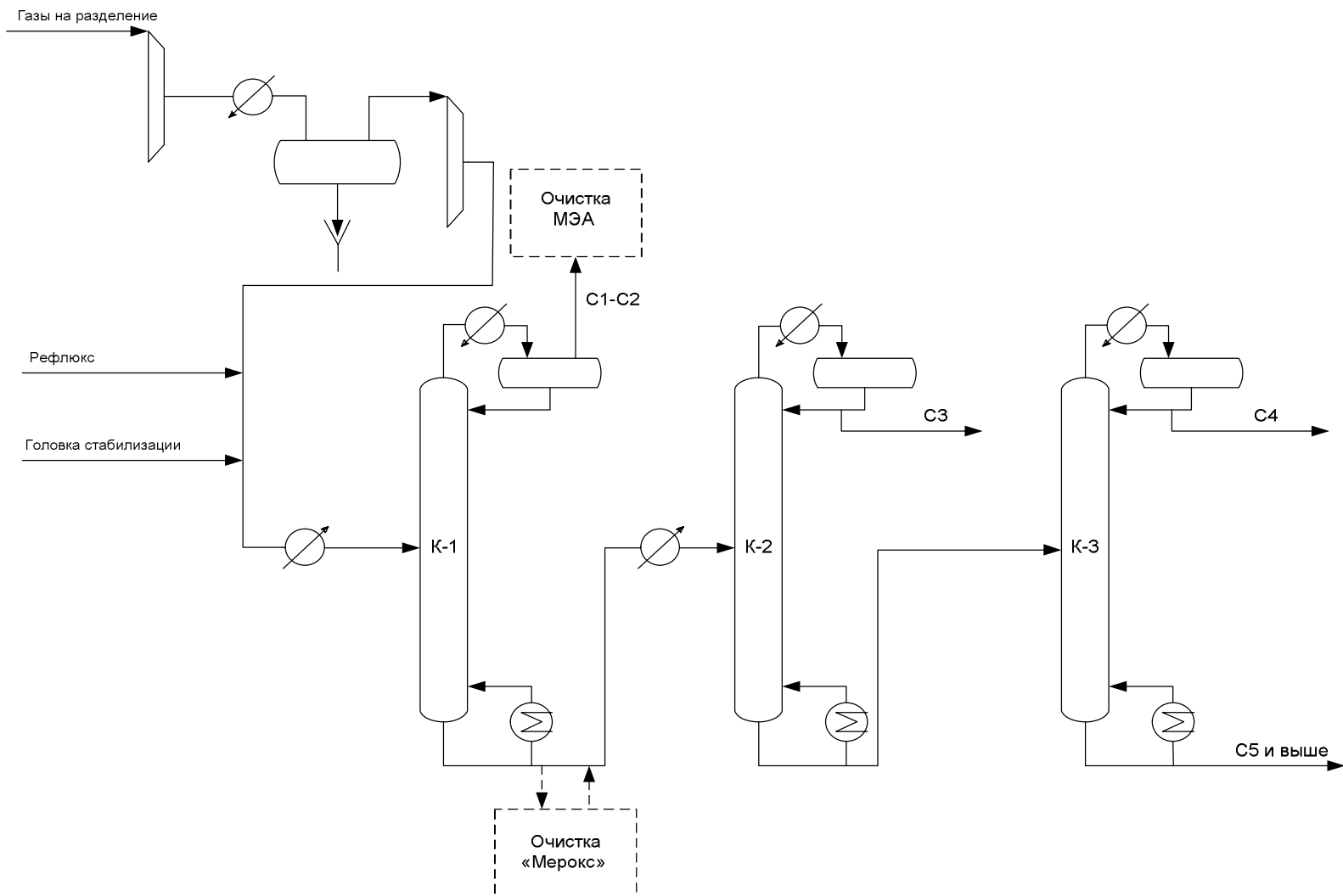


Рис. 6.1 Принципиальная схема ГФУ

Необходимо также отметить, что в ряде схем ГФУ предусмотрено разделение бутановой фракции на изобутан и н-бутан.

Получение изопентана или суммы бутанов. ГФУ может работать в одном из двух вариантов. В первом случае продуктами ректификации является изопентановая фракция и фракция *n*-C₅ и выше, во втором сумма бутанов и фракция сумма C₅ и выше.

Кроме перечисленных выше узлов установка ГФУ может включать в свой состав блок очистки от меркаптанов – «Мерокс».

При разделении непредельных углеводородных газов применяются установки АГФУ. Их отличительной особенностью является использование для выделения в колонне К-1 (рис. 6.2) сухого газа (C₁-C₂) технологии абсорбции углеводородов C₃ и выше более тяжелым углеводородным компонентом (фракции C₅ и выше). Применение этой технологии позволяет снизить температуры в колоннах и тем самым уменьшить вероятность полимеризации непредельных углеводородов.

На установках АГФУ непредельные углеводородные газы после сжатия компрессором нагреваются и поступают в абсорбер К-1, в верхнюю часть которого подается в качестве абсорбента фракция C₅ и выше. Тяжелые углеводороды хорошо поглощают близкие по строению и молярной массе компоненты и плохо абсорбируют легкие газы C₁-C₂. В результате они выводятся сверху колонны, а углеводороды C₃ и выше увлекаются абсорбентом и с низа колонны К-1 направляются в десорбер К-2. В нем путем ректификации проводят разделение смеси углеводородов на две фракции C₃-C₄ и C₅ и выше. Первая из них поступает после очистки от меркаптанов (процесс «Мерокс») в колонну К-3 для разделения на пропан-пропиленовую фракцию (C₃) и бутан-бутиленовую фракцию (C₄).

Пропан-пропиленовая фракция наиболее часто используется для получения полипропилена, ди- и тримеров пропилена, диизопропилового эфира, изопропилового спирта, полимербензина.

Бутан-бутиленовая фракция может служить сырьем для получения метилтретбулового эфира или алкилата. На некоторых НПЗ из нее выделяют изобутилен, который используется при производстве полиизобутилена.

Фракция C₅ и выше вовлекается в состав товарных бензинов.

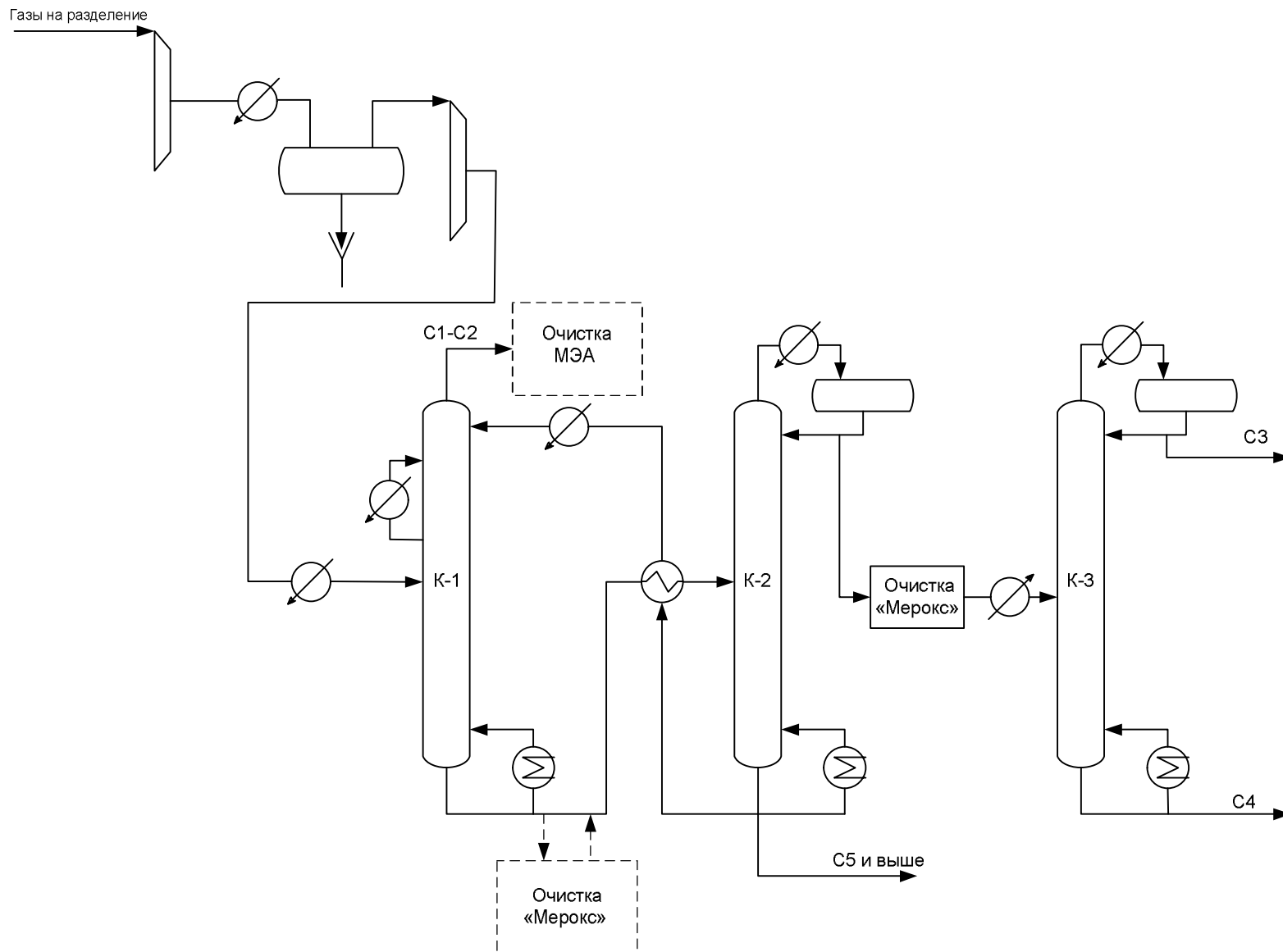


Рис. 6.2 Принципиальная схема АГФУ

6.2 Алкилирование изобутана олефинами

В производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция к повышению их октанового числа, так как использование высокооктановых бензинов позволяет без увеличения габаритов повысить мощность карбюраторных двигателей с одновременным снижением удельного расхода топлива. Основные сорта автобензинов должны иметь октановое число порядка 93-95. Наряду с этим по соображениям охраны окружающей среды резко сокращается производство этилированных бензинов или значительно уменьшается содержание в них тетраалкилсвинца, что вызвано не только выбросом в атмосферу токсичных соединений углерода, серы и азота в составе выхлопных газов, но и отравляющим воздействием продуктов разложения тетраалкилсвинца на катализаторы дожигания выхлопных газов двигателей. В этой связи особенно целесообразно увеличение содержания высокооктановых изопарафиновых компонентов в автобензине, которые, имея высокое октановое число по исследовательскому методу (и. м.), обладают низкой чувствительностью.

Продукты сгорания изопарафинов содержат небольшие количества токсичных веществ. Октановые числа (по исследовательскому методу) основных изопарафинов C_5 - C_8 , образующихся в реакциях алкилирования и изомеризации, представлены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Октановые числа (и. м.) изопарафиновых углеводородов C_5 - C_8

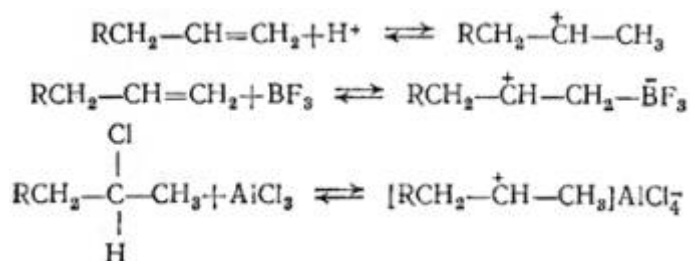
Углеводороды	Температура кипения, °C	Октановое число
2-Метилбутан	27,8	92,3
2,2-Диметилпропан	9,5	92
2-Метилпентан	60,3	73,4
2,2-Диметилбутан	49,7	92
3-Метилпентан	63,2	74,5
2,3-Диметилбутан	58,0	103,5
2,2-Диметилпентан	78,9	92,8
2,3-Диметилпентан	90,0	91
2,4-Диметилпентан	80,0	83
3,3-Диметилпентан	86,1	81
2,2,3-Триметилбутан	80,8	112,2
2-Метилгексан	90,1	42,4
3-Метилгектан	117,2	35
2,3-Диметилгексан	115,8	71,3
2,5-Диметилгексан	108,5	55,5
3,4-Диметилгексан	118,7	76,3
2,2,3-Триметилпентан	110,1	109,5
2,2,4-Триметилпентан	99,3	100
2,3,4-Триметилпентан	112,8	102,7
2,3,3-Триметилпентан	113,6	106,7
3-Метил-3-этилпентан	118,4	91
2,2,3,3-Тетраметилбутан	106,5	103

В основе процессов производства высокооктановых изопарафинов лежат реакции изомеризации н-парафинов и алкилирования парафиновых углеводородов олефиновыми углеводородами C_5-C_8 . По механизму реакции алкилирования относятся к двум основным группам:

- реакции кислотно-каталитического алкилирования,
- реакции термического алкилирования.

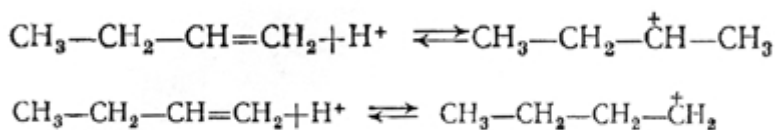
Кислотно-каталитическое алкилирование

В основе процессов алкилирования изопарафинов олефиновыми углеводородами, катализируемых кислотными катализаторами, лежат реакции, протекающие по карбокатионному механизму. Карбокатионы в зависимости от типа используемой кислоты могут быть образованы несколькими способами:

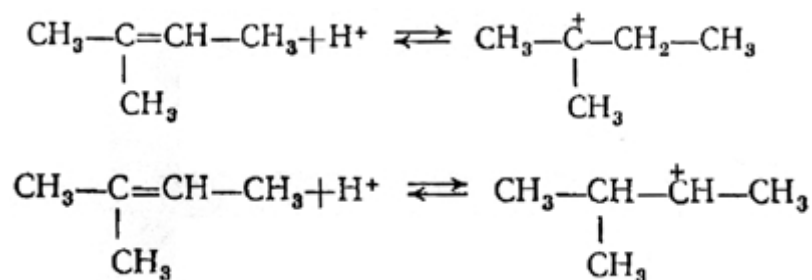


Продолжительность жизни ионов карбония колеблется в широком временном интервале в зависимости от их сольватации, структуры и индуктивных эффектов.

Образование ионов карбония подчиняется определенным правилам. Так, при взаимодействии протона с ациклическими олефинами нормального строения с большей вероятностью получается вторичный карбокатион, чем первичный:



т. е. присоединение протона происходит в соответствии с правилом Марковникова. Протонирование ациклических олефинов изостроения с двойной связью в *в*-положении с большей легкостью дает третичный карбокатион, чем вторичный:



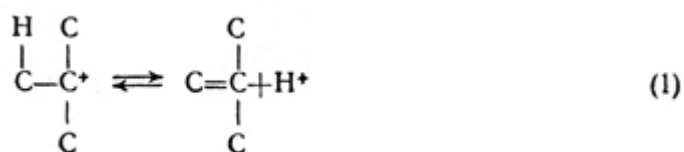
Сказанное подтверждается значениями теплот образования ($\Delta H_{обр}$) некоторых несольватированных карбокатионов:

	$\Delta H_{обр}$ кДж/моль
C^+H_3	1100
$CH_3-C^+H_2$	941
$CH_3-CH_2-C^+H_2$	907
$CH_3-C^+H-CH_3$	798
$CH_3-CH_2-CH_2-C^+H_2$	869
$CH_3-CH_2-C^+H-CH_3$	760
$(CH_3)_3C^+$	697

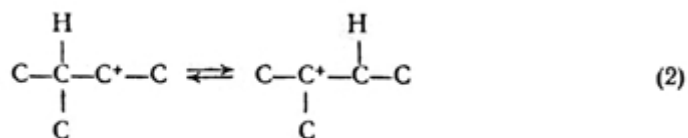
В порядке уменьшения стабильности карбокатионы располагаются в ряду: третичный > вторичный > первичный.

В ходе каталитического алкилирования парафиновых углеводородов карбокатионы претерпевают ряд реакций:

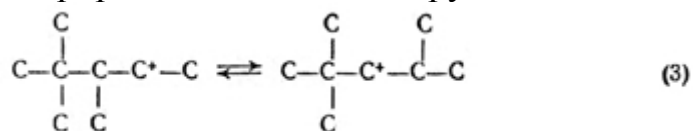
отщепление протона



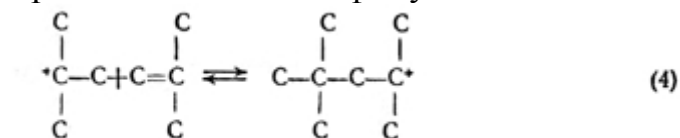
мигрирование гидрид-иона



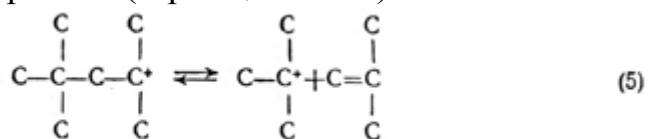
мигрирование метильной группы



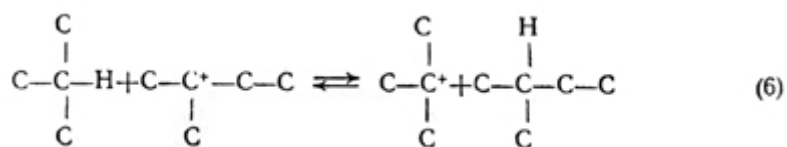
присоединение к олефину



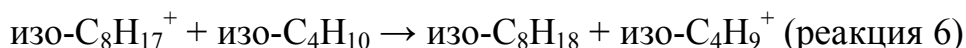
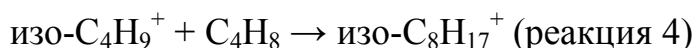
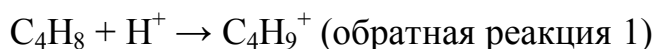
крекинг (b-расщепление)



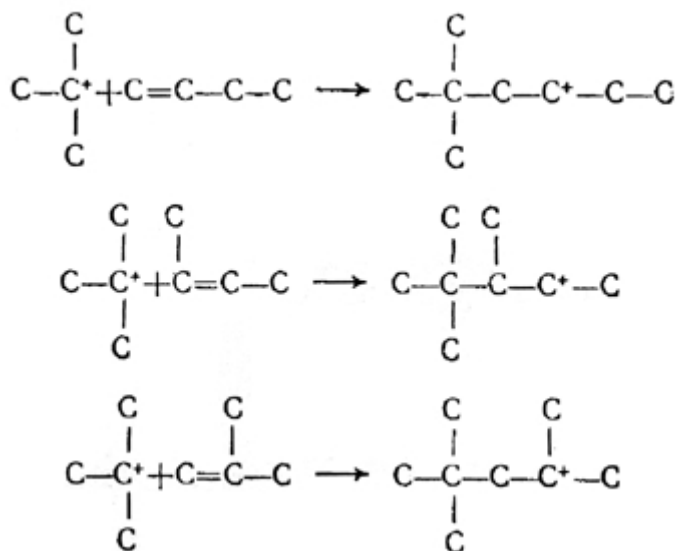
отщепление или передача гидрид-иона



В соответствии с представленными реакциями карбоний-ионов взаимодействие изопарафинов с ациклическими олефиновыми углеводородами, например изобутана с бутенами, осуществляется по схеме:



На этой последней стадии генерируется трет-бутилкатион, который продолжает цепную реакцию алкилирования. При этом в зависимости от строения взятого бутена могут образовываться (по реакции 4) различные октильные карбкатионы:



Для кислотно-каталитического алкилирования изопарафинов ациклическими олефинами имеется ряд общих факторов, определяющих выход и качество алкилатов:

- 1) несмотря на то, что алкилирование н-бутана и изобутана термодинамически равновероятно, в реакции кислотно-каталитического алкилирования вступают только изопарафины, имеющие третичный атом углерода;
- 2) лишь сильные кислоты обеспечивают переход гидрид-иона, причем скорость таких переходов снижается с уменьшением концентрации кислоты;

3) олефиновые углеводороды хорошо и быстро растворяются в кислотах, что способствует протеканию побочных реакций, ухудшающих качество алкилатов, поэтому первоначальное содержание олефинов в реакционной среде должно быть минимальным;

4) плохая растворимость парафинов в кислотах требует высокой степени диспергирования реакционной массы с целью создания максимально большей границы раздела кислотной и углеводородной фаз, на которой и протекают реакции перехода гидрид-ионов, лимитирующие скорость образования целевых продуктов алкилирования;

5) селективность реакций алкилирования изопарафинов тем выше, чем ниже температура реакционной смеси.

Реакции алкилирования изопарафинов олефинами протекают с выделением значительного количества теплоты, необходимость отвода которой следует учитывать при проектировании реакторных устройств. Установленные экспериментально значения тепловых эффектов реакций алкилирования изобутана различным олефиновым сырьем представлены в табл. 6.2.

Таблица 6.2. Экспериментальные значения тепловых эффектов (ΔH) реакций алкилирования изобутана олефинами

Олефины	Мольное соотношение изобутан/олефин	Тепловой эффект реакции, кДж/Моль
Изобутилен	3 : 1 *	67
Диизобутилен	2 : 1 *	57
Триизобутилен	12 : 1 *	68
Бутан-бутиленовая фракция с содержанием непредельных 56% мас.	3 : 1 **	80

*Использовался 98%-ный концентрат изобутана. **Использовался 67%-ный концентрат изобутана.

Константы равновесия реакций алкилирования изобутана этиленом, пропиленом, изобутиленом и 2-метил-2-бутеном в области температур 298-700 К представлены в табл. 6.3.

Содержание целевых продуктов алкилирования изобутана этими олефинами для температурного интервала 300-800 К приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.3 Константы равновесия реакций алкилирования изобутана олефинами Все вещества находятся в газообразном состоянии.

Реакция	Температура, К					
	298	300	400	500	600	700
Этилен + изобутан ↔ 2,3-диметилбутан	$2,09 \cdot 10^9$	$1,64 \cdot 10^9$	$9,84 \cdot 10^4$	$2,99 \cdot 10^9$	6,21	0,405
Пропилен + изобутан ↔ 2,3-диметилпентан	$4,83 \cdot 10^7$	$3,90 \cdot 10^6$	$6,46 \cdot 10^3$	34,5	1,03	$8,46 \cdot 10^{-2}$
Изобутилен + изобутан ↔ 2,2,4-триметилпентан	$1,74 \cdot 10^5$	$1,43 \cdot 10^5$	64,1	0,617	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$
2-Метил-2-бутен + изобутан ↔ 2,2,5-триметилгексан	$5,13 \cdot 10^3$	$4,30 \cdot 10^3$	4,44	$7,45 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^{-4}$

Таблица 6.4. Содержание продуктов алкилирования [в %(об.)] в равновесной смеси, вычисленное по данным табл. 6.3

Продукт	Температура, К					
	300	400	500	600	700	800
2,3-Диметилбутан	100	97	89	46	8	0
2,3-Диметилпентан	100	96	70	18	2	0
2,2,4-Триметилпентан	100	78	12	1	0	0

Промышленная реализация процессов кислотно-каталитического алкилирования основана на использовании катализаторов H_2SO_4 , HF и комплексов AlCl_3 . В последние годы фирмой Exxon Corp. подготовлен к промышленному внедрению способ алкилирования с использованием FSO_3H .

В настоящее время практически весь объем промышленного производства моторных алкилатов основан на методе кислотно-каталитического алкилирования. Мировое производство алкилата превышает 100 тыс. т/сутки и осуществляется в 20 странах мира, в том числе в России и США. Основные производственные мощности сосредоточены в США (98 тыс. т/сутки в 1976 г.). Первая промышленная установка алкилирования изобутана в присутствии H_2SO_4 была введена в эксплуатацию в США в 1938 г. В СССР промышленная реализация этого процесса начата в 1942 г.

Сернокислотное алкилирование.

Важными характеристиками для технологического оформления процессов жидкофазного алкилирования изобутана олефинами в присутствии H_2SO_4 являются взаимные растворимости изобутана и H_2SO_4 . Растворимость изобутана в H_2SO_4 невелика и заметно снижается с уменьшением концентрации кислоты:

Концентрация H_2SO_4 , %(масс.)	99,5	98,7	96,5
Растворимость изобутана в H_2SO_4 при 13,3 °С, %(масс)	0,10	0,07	0,04

Растворимость серной кислоты в изобутане имеет более низкие значения, вследствие чего необходимо применять интенсивное перемешивание реакционной смеси. При этом октановые характеристики сернокислотного алкилата находятся в прямой пропорциональной зависимости от степени диспергирования. Наилучшие по качеству алкилаты образуются при использовании 98-99%-ной H_2SO_4 .

Химические свойства примесей в сырье оказывают различное влияние на степень разбавления H_2SO_4 в ходе реакции алкилирования. Более низкие температуры проведения реакции алкилирования и высокие соотношения изобутан/олефин благоприятно сказываются на выходе и составе алкилатов и расходе H_2SO_4 .

Увеличение времени контакта в интервале 0,6-6,0 мин способствует повышению выхода алкилата и содержания фракции C8 в алкилате при одновременном росте октанового числа. Технологические схемы и установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами состоят обычно из секций подготовки сырья, алкилирования, обработки продуктовой смеси и фракционирования алкилата и отличаются в основном типом реактора и системой его охлаждения. Тип реактора определяется способом перемешивания реакционной смеси:

- 1) реактор без внутреннего перемешивающего устройства (емкостного и струйного типов);
- 2) реактор с секционным внутренним перемешиванием (каскадного типа);
- 3) реактор со сплошным внутренним перемешиванием (контактор).

По типу системы охлаждения реакторы бывают с внешним (емкостные и контакторы) и внутренним (струйные и каскадные) охлаждением; преимущества: во-первых - легкость регулирования состава жидкой фазы и разделения выходящего из реактора потока, во-вторых - более точное регулирование температуры в реакторе, меньшая материалоемкость системы охлаждения, а для каскадных - еще и меньшая энергоемкость.

Реакторы алкилирования различают также по методу подачи в них углеводородного сырья (раздельная или совместная подача олефинов и изобутана) и по способу ввода олефина (в одной или нескольких точках реактора).

Технологическая схема процесса сернокислотного алкидирования в каскадном реакторе. Свежая и циркулирующая кислота, а также потоки, содержащие изобутан, проходят последовательно через все секции реактора (обычно 6-8 секций). Свежий изобутан после очистки вводят в деизобутанизатор и затем направляют в каскадный реактор. Олефиновое сырье после очистки подают параллельными потоками в каждую секцию реактора. Давление в реакторе снижается от 0,15-0,20 МПа в первой секции реактора до 0,04-0,08 МПа в последней.

После разделения в отстойных зонах реактора углеводородную часть продуктов алкилирования нейтрализуют и затем, промыв, вводят в деизобутанизатор, из которого товарный алкилат отбирают в виде кубового остатка. Серную кислоту из отстойных зон рециркулируют в реактор.

Удельный объем каскадного реактора составляет 0,24-0,28 объема на 1 объем суточной производительности.

На установке алкилирования с системой испарительного охлаждения отходящим из реактора углеводородным потоком испарению подвергается как поток углеводородов из кислотоотстойника, пропускаемый через холодильный пучок труб контактора и емкость-ловушку однократного испарения, так и жидкая часть хладагента из депропанизатора и компрессора. На установках применяют от 1 до 10 контакторов. Расчетный удельный объем контактора составляет 0,09-0,11 объема на 1 объем суточной производительности. Типичные данные о выходах и качестве алкилатов в зависимости от вида олефинового сырья представлены в табл. 6.5, а углеводородный состав алкилатов в зависимости от структуры олефинов - в табл. 6.6.

Таблица 6.5 Типичные данные о выходах и качестве алкилатов сернокислотного процесса

Показатели	Исходное олефиновое сырье		
	пропилен	бутилены	ампилены
Расход изобутана, % (об.) на олефины	127—132	110—116	96—114
Теплота реакции, кДж/кг олефина	1950	1430	1160
Общий выход алкилата, % на олефин	175—178	170—172	155—160
Удельный расход кислоты (отработка с 98 до 90%), кг/м ³ суммарного алкилата	216—240	48—72	120
Октановое число: исследовательский метод (и. м.), без тетраэтилсвинца (ТЭС)	89—92	94—97	92—93
и. м., 0,8 мл/л ТЭС	101,6—103	104,2—106,6	103—103,7
моторный метод (м. м.), без ТЭС	88—90	92—94	91
м. м., 0,8 мл/л ТЭС	99—101	100—104	98—100

Таблица 6.6 Углеводородный состав алкилатов [в % (масс.)], полученных при алкилировании изобутана бутиленами и амиленами

Углеводороды в алкилате	Олефины					
	2-бутен	1-бутен	изобу- тилен	2-метил-1- бутен	2-метил-2- бутен	2-пентен
Изопентан	2,67	3,00	6,42	19,33	16,91	12,20
Изогексаны	3,52	3,42	4,01	5,28	4,29	1,4
2,4-Диметилпентан	2,11	2,33	3,41	2,05	2,42	0,72
2,3-Диметилпентан	1,23	1,29	2,29	1,48	1,53	0,48
2,2,4-Триметил- пентан	31,14	31,05	29,17	18,97	17,72	9,87
2,5-Диметилгексан + 2,4-Диметилгексан	9,16	11,23	9,68	7,96	7,14	2,81
2,2,3-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—
2,3,4-Триметилпентан	42,24	—	23,49	15,85	—	—
2,3,3-Триметилпентан	—	39,80	—	—	15,27	7,92
2,3-Диметилгексан	—	—	—	—	—	—
2,2,5-Триметилгексан	2,14	2,02	5,57	11,82	14,84	52,41
Другие изононаны	0,6	0,79	1,93	3,48	4,18	9,12
Изодеканы	5,19	5,07	14,03	13,78	15,70	3,07

Отработанную H_2SO_4 утилизируют или регенерируют. Трудности регенерации возрастают с накоплением в кислоте органических компонентов. Экономические соображения привели к разработке методов химической регенерации отработанного катализатора. Показателен в этом отношении процесс алкилирования изобутана с алкилсульфатной регенерацией серной кислоты, позволяющий сократить расход свежей серной кислоты на 50%. Часть отработанной серной кислоты из реактора (контактора) через кислотоотстойник подают в верхнюю часть абсорбера, в низ которого поступают олефины. Образовавшиеся алкилсульфаты с верха экстрактора вместе с экстрагентом - частью циркулирующего изобутана - направляют в реактор, куда поступают также свежая H_2SO_4 , сырье и циркулирующие H_2SO_4 и изобутан. Алкилат выделяют в трехколонной системе: деизобутанизатор - дебутанизатор - колонна вторичной ректификации.

Фтористоводородное алкилирование. Преимущества фтористоводородного алкилирования по сравнению с сернокислотным:

- 1) легкая регенерируемость катализатора, обеспечивающая меньший его расход (в 100 с лишним раз);
- 2) возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF ;
- 3) возможность применения более высоких температур в реакторе с обычным водяным охлаждением, обусловленная меньшим влиянием температуры на протекание вторичных реакций и снижение качества алкилата;
- 4) небольшая металлоемкость узла алкилирования (необходимый удельный объем реактора составляет 0,0059-0,0107 объема на 1 объем алкилата в сутки,

что примерно в 10-15 раз меньше, чем у сернокислотного контактора, и в 25- 35 раз меньше, чем у каскадного реактора.

Для области температур 0-60°C взаимные растворимости изобутана и HF приведены в табл. 6.7.

Таблица 6.7. Взаимная растворимость изобутана и HF (расчет)

Температура, °C	Растворимость, % (масс.)		Температура, °C	Растворимость, % (масс.)	
	изобутан в HF	HF в изобутане		изобутан в HF	HF в изобутане
0	2,4	0,40	20	3,5	1,05
5	2,6	0,47	50	5,4	1,50
10	2,9	0,54	60	6,3	1,87
15	3,2	0,63			

Значительным преимуществом фтористоводородного процесса является лучшее качество алкилата на пропиленовом и обогащенном пропиленом сырье (табл. 10) без значительного увеличения расхода катализатора (см. табл. 6.8).

Таблица 6.8. Октановые числа алкилатов (исследовательский метод)

Процесс	Катализатор	Октановое число алкилата на сырье	
		бутиленовом	бутилен-пропиленовом*
Каскадный	H ₂ SO ₄	99	96
С охлаждением эфлюентом	H ₂ SO ₄	99	96 (92,4) **
Фирмы Phillips	HF	96	93,8
Фирмы UOP	HF	97	94,7 (94) **

* До 30% (об.) C₃H₆ в смеси ** При содержании пропилена 50% (об.).

Влияние продолжительности контактирования до 30 мин практически не сказывается (при температуре до 10 °C) на составе и качестве алкилата, тогда как при повышенных длительности контактирования и температуре состав алкилата приближается к термодинамически равновесному (табл. 6.9).

Таблица 6.9 Результаты фтористоводородного алкилирования изобутана бутенами в различных условиях

Показатели	Условия алкилирования						Равновесные данные
	благоприятствующие образованию первичных продуктов			благоприятствующие установлению термодинамического равновесия			
Олефиновое сырье	1-Бутен	2-Бутен	Изобутилен	1-Бутен	2-Бутен	Изобутилен	—
Температура, °С	—10	—10	—11	49	49	47	41
Продолжительность, мин	5	5	5	250	250	250	—
Состав октановой фракции, % (об.)							
2,2,4-триметилпентан	14,0	38,9	74,8	32,5	37,0	39,7	29,6
2,4-диметилгексан	5,1	4,5	8,4	43,6	33,9	31,5	56,8
2,3,4-триметилпентан	21,4	39,1	16,8	12,0	11,9	17,8	4,5
2,3,3-триметилпентан	—	14,2	—	—	8,3	5,0	3,4
2,3-диметилгексан	59,5	3,3	—	11,9	8,9	6,0	5,7
Содержание фракции C ₈ в дебутанизированном алкилате, %(масс.)	63,2	80,4	64,5	39,2	35,7	41,2	-

Влияние параметров имеет примерно такой же характер, как и в сернокислотном процессе. Фактор перемешивания играет значительно меньшую роль; объемное соотношение катализатор/углеводороды поддерживают на уровне 1:1. Рост соотношения изобутан/олефины способствует увеличению выхода алкилата и улучшению его октановых характеристик.

Технологические схемы процесса алкилирования изобутана олефинами

Как было сказано ранее, наибольшее распространение в промышленности нашли процессы сернокислотного алкилирования с каскадным реактором (рис. 6.3) и фтористоводородного алкилирования (рис. 6.4 и 6.7) изобутана олефинами.

Установки последнего типа строятся, как правило, в виде комплекса, структура которого для Мозырского НПЗ имеет вид, изображенный на рисунке 6.5. В его состав входят секции гидрирования ББФ (рис. 6.6), алкилирования (рис. 6.7), изомеризации н-бутана (рис. 6.8) и очистки сбросов и стоков (рис. 6.9).

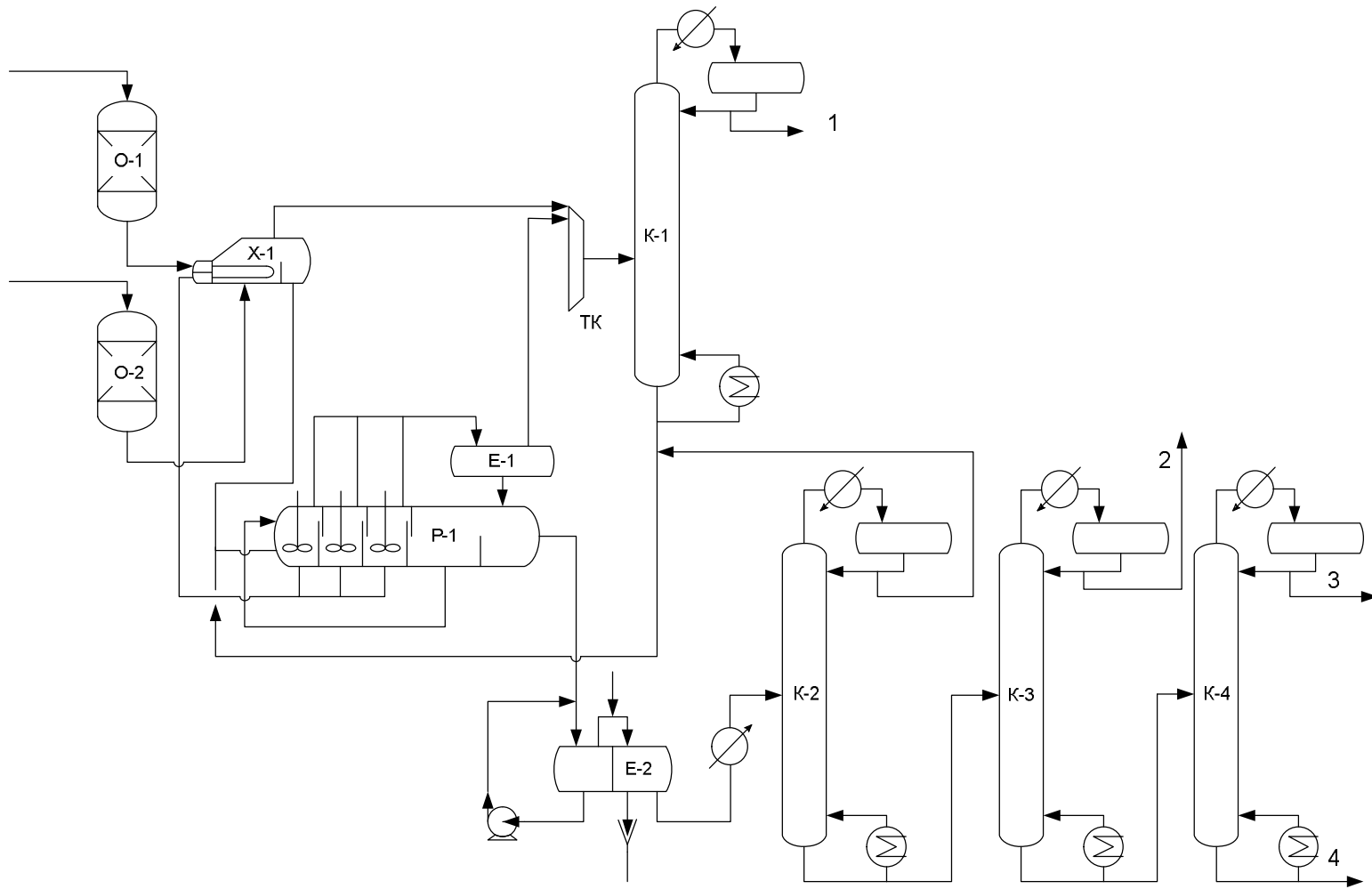


Рис. 6.3 Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами

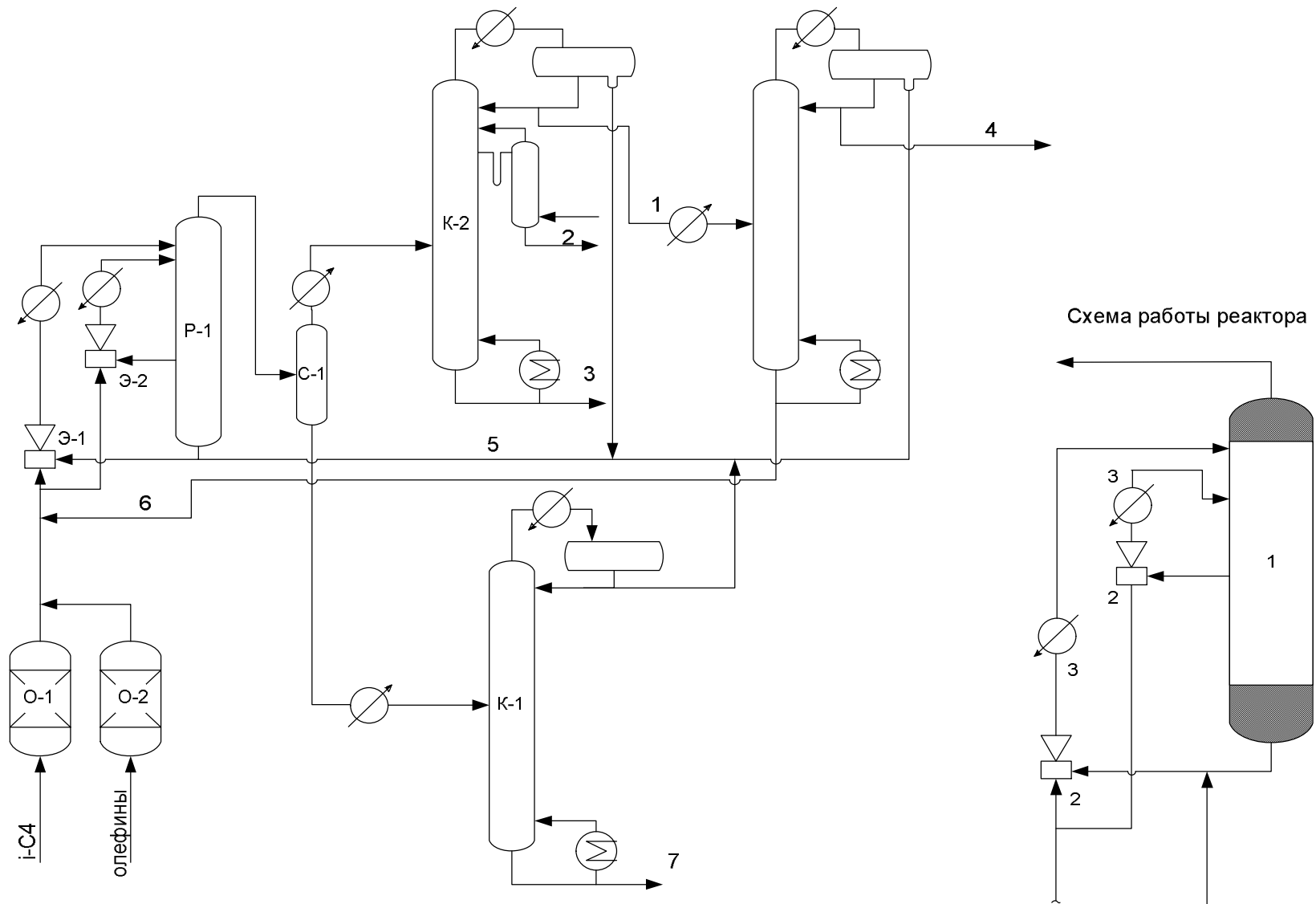


Рис. 6.4 Принципиальная технологическая схема установки фтористоводородного алкилирования изобутана олефинами фирмы Филипс

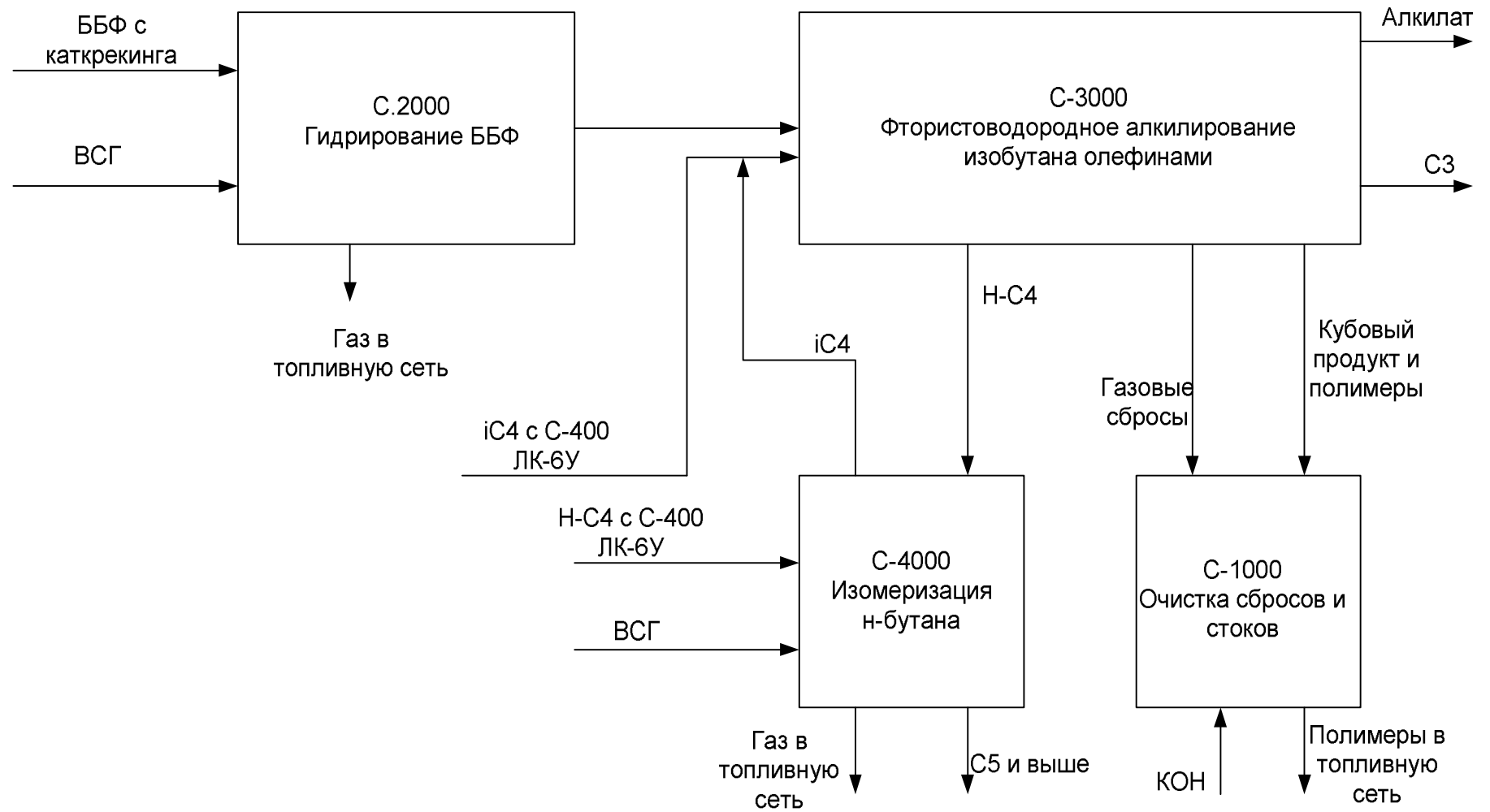


Рис. 6.5 Блок-схема комплекса алкилирования изобутана олефинами ОАО «Мозырский НПЗ»

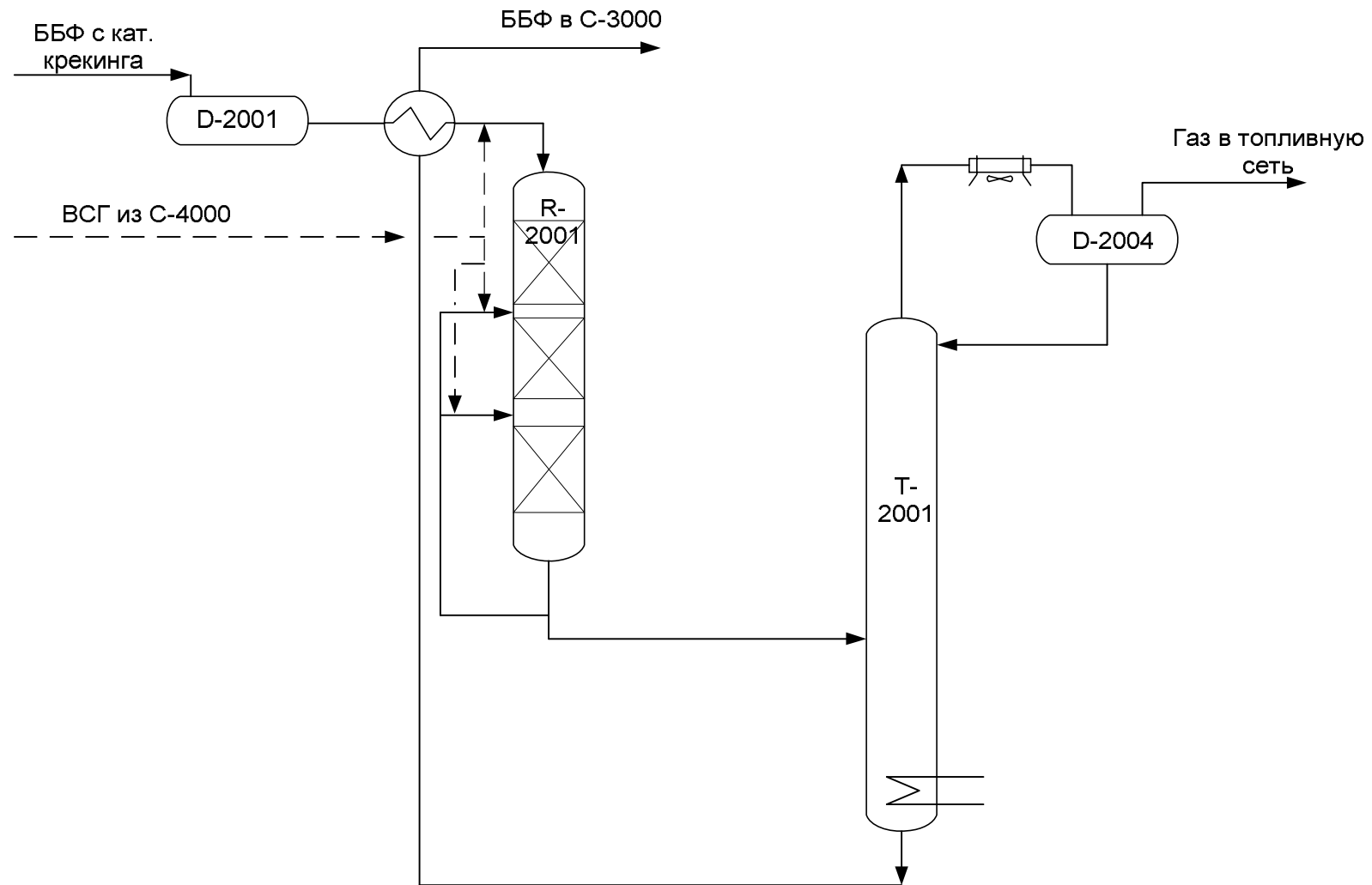


Рис. 6.6 Технологическая схема секции 2000 (гидрирование ББФ) комплекса алкилирования изобутана олефинами ОАО «Мозырский НПЗ»

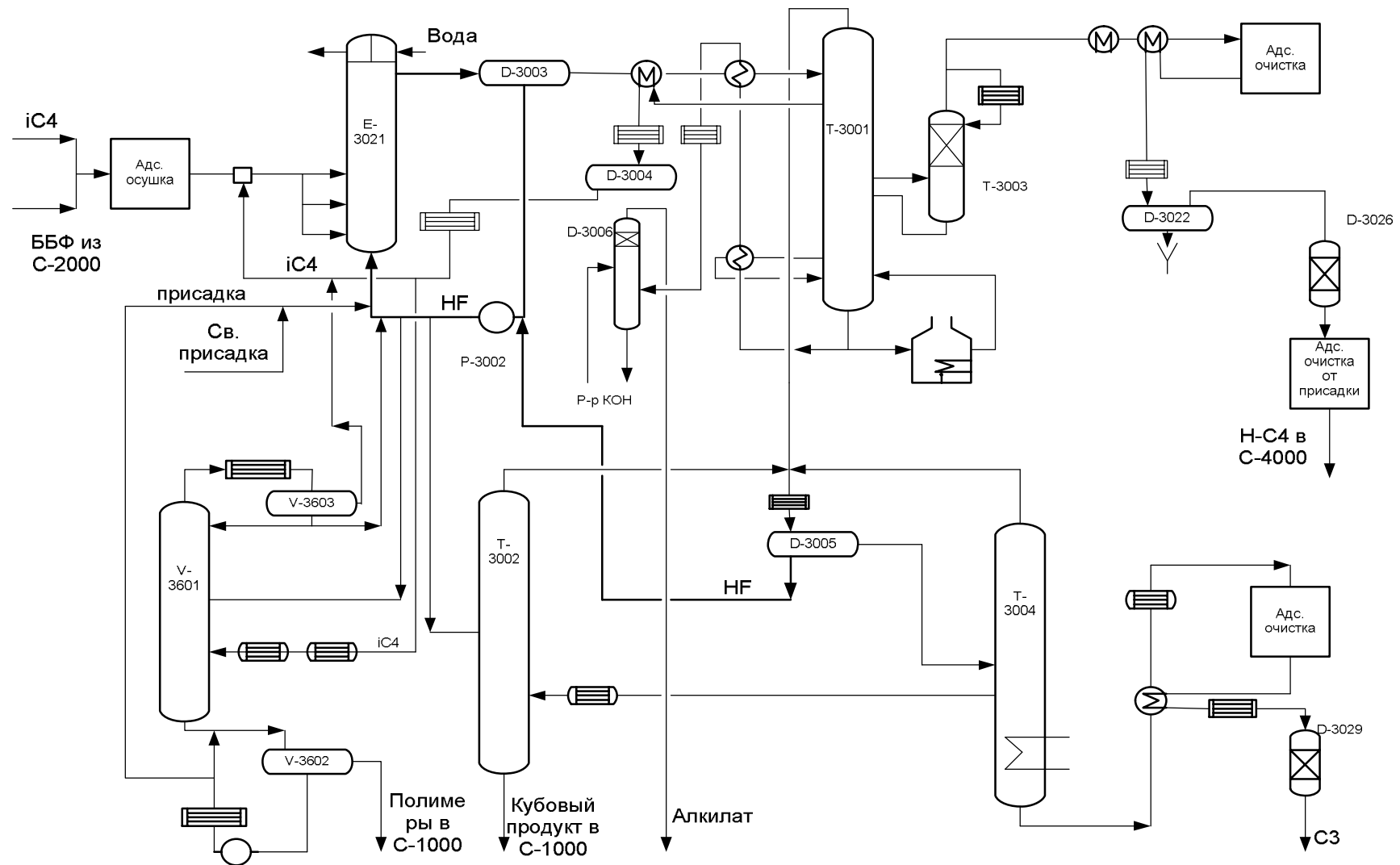


Рис. 6.7 Технологическая схема секции 3000 (алкилирование) комплекса алкилирования изобутана олефинами ОАО «Мозырский НПЗ»

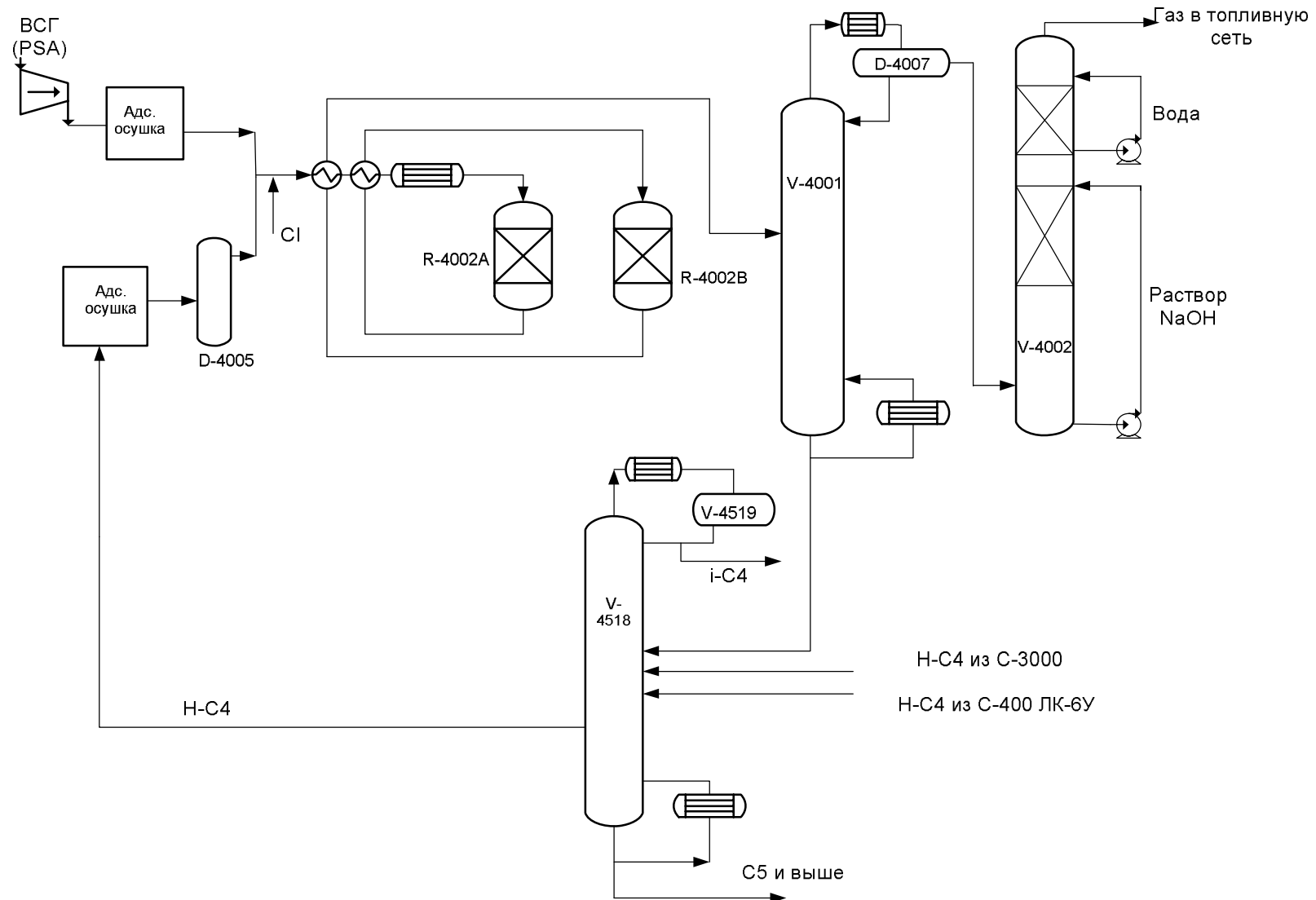


Рис. 6.8 Технологическая схема секции 4000 (изомеризация н-бутана) комплекса алкилирования изобутана олефинами ОАО «Мозырский НПЗ»

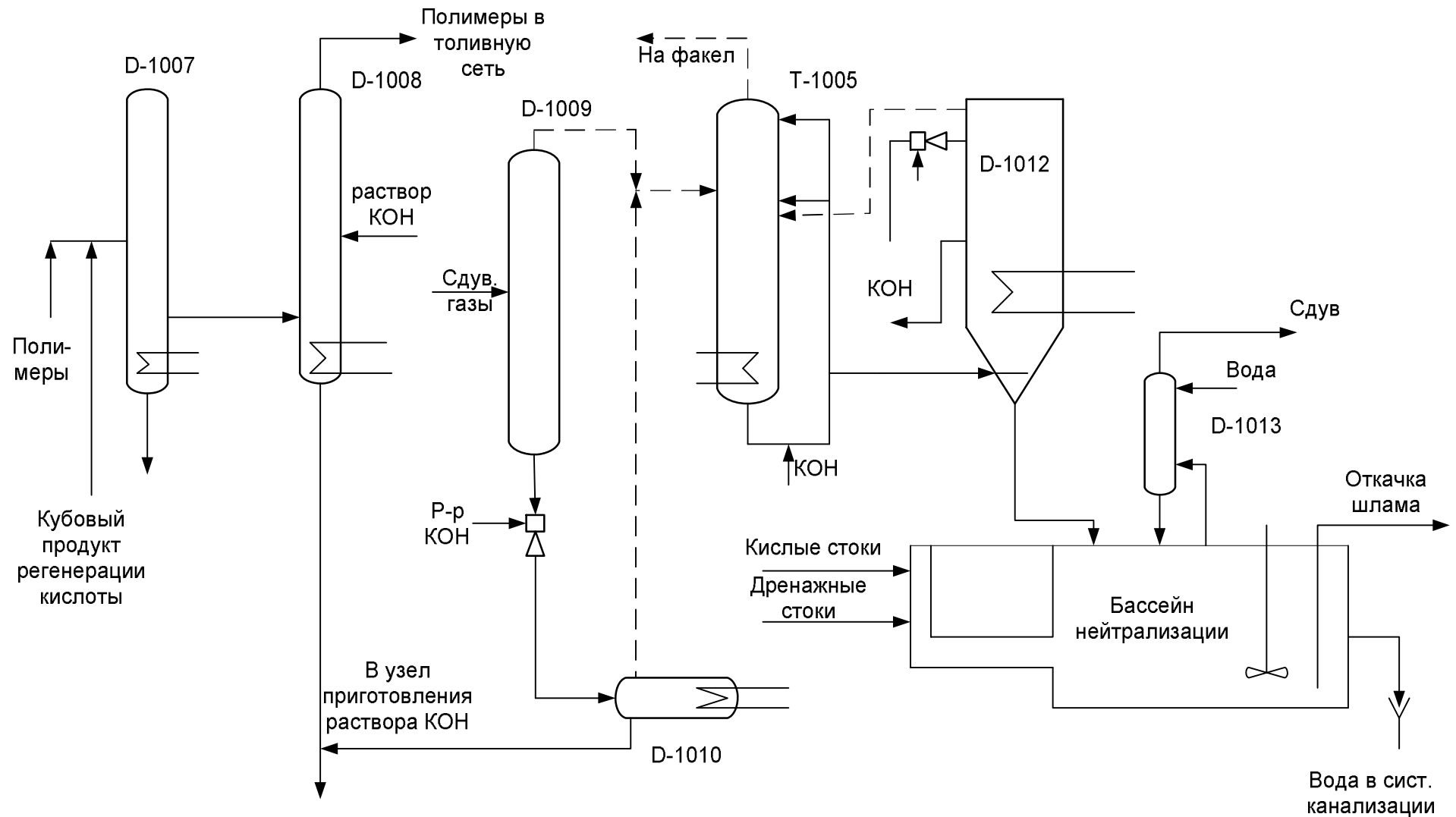


Рис. 6.9 Технологическая схема секции 1000 (утилизация кислых сбросов и стоков) комплекса алкилирования изобутана олефинами ОАО «Мозырский НПЗ»

7. ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

Водород в последние годы (вследствие широкого внедрения гидрогенизационных процессов) становится очень важным реагентом на НПЗ. Его основным источником, до определенного этапа развития, являлись установки каталитического риформинга бензиновых фракций. Однако получаемого на них водорода становится недостаточно для нужд НПЗ, кроме того он не всегда удовлетворяет нефтепереработчиков по концентрации водорода. В связи с этим в состав заводов включаются как установки по концентрированию водорода, так и установки по его производству методом паровой конверсии.

Установки (секции) концентрирования водорода могут в своей основе опираться на ряд технологий: адсорбционная, мембранная, криогенная и т.д. Наибольшее распространение в последние годы получила технология адсорбционного концентрирования водорода.

7.1 Адсорбционное концентрирование водорода

Процесс адсорбционного концентрирования водорода базируется на технологии короткоциклового адсорбции при переменном давлении.

Короткоцикловая адсорбция основана на физическом явлении адсорбции — поглощении при высоком давлении твердым адсорбентом "*примесей*", содержащихся в водородсодержащем газе при прохождении его через слой адсорбента с последующей десорбцией поглощенных "*примесей*" при сбросе давления и продувке противотоком чистым водородом (регенерация адсорбента).

Процесс осуществляется в периодически переключаемых автоматической системой управления адсорберах, находящихся на различных заранее заданных стадиях рабочего цикла, что позволяет получать очищенный водород с непрерывным расходом и давлением, близким к исходному давлению сырьевого ВСТ.

Ниже приводится адсорбция компонентов газовой смеси относительно адсорбента:

Таблица 7.1 – Изменение величины адсорбции различных компонентов

Компонент	Адсорбция
	слабая
водород	*
гелий	*
кислород	*
аргон	*
азот	***
СО	***
метан	***
СО ₂	*****
этан	*****
этилен	*****
пропан	*****
изобутан	*****
пропилен	*****
H ₂ S	*****

Компонент	Адсорбция
меркаптаны	*****
бензол	*****
толуол	*****
этилбензол	*****
H ₂ O	*****
	сильная

Сорбционная способность (способность адсорбироваться в порах адсорбента) для каждого газового компонента зависит от температуры и давления. С повышением давления сорбционная способность повышается, а с понижением давления — уменьшается. Температура имеет обратный эффект: чем ниже температура, тем выше сорбционная способность.

Во время прохождения ВСГ через слои адсорбента при высоком давлении компоненты проникают в поры адсорбента и за счет сил адсорбции связываются им. Этот процесс сопровождается выделением теплоты. При этом высоколетучие компоненты, такие как водород и гелий, проходят через слои адсорбента без существенного взаимодействия.

При движении ВСГ более адсорбируемые компоненты проходят слои адсорбента медленнее, чем менее адсорбируемые. Таким образом, концентрация "*примесей*" по отношению к водороду уменьшается во время прохождения газа через слои адсорбента. Адсорбция "*примесей*" на адсорбенте при высоком давлении является первой стадией очистки газа.

Для получения чистого водорода фаза адсорбции должна быть закончена до полного заполнения пор адсорбента "*примесями*". Чтобы получить непрерывный поток очищенного водорода, поток исходного ВСГ должен быть переключен на другой, адсорбер, в котором находится регенерированный адсорбент. Это осуществляется автоматически системой управления PSA.

Технологический процесс на установке PSA можно разделить на три этапа:

- I Подготовка сырьевого газа для очистки
- II Концентрирование водорода – адсорбционная очистка в блоке PSA с получением основного продукта - водорода с концентрацией не ниже 99,5 % об.
- III Сброс отдувочных газов в топливную сеть завода.

Подготовка сырьевого газа заключается в смешении в коллекторе отдуваемых с установок НПЗ водородсодержащих газов, отделении углеводородного конденсата в буферной емкости и стабилизации давления и расхода ВСГ на входе в адсорберы.

Процесс адсорбционной очистки осуществляется в адсорберах в соответствии со следующими стадиями.

Адсорбция — процесс выделения при рабочем давлении "*примесей*" из водородсодержащего газа во время его прохождения через слой адсорбента,

размещенного в адсорберах. Для отделения водяных паров используется силикагель, помещаемый в I (нижний) слой; для отделения углеводородов C_2+ используется аморфный алюмосиликат или цеолит, помещаемый во II слой; для отделения метана используется активированный уголь, помещаемый в III верхний слой.

Адсорбция проводится в одном из шести адсорберов, находящимся в данный момент в рабочем цикле. Адсорберы работают в шахматном порядке. Неочищенный сырьевой газ проходит через адсорбер в направлении снизу вверх, при этом осуществляется избирательная адсорбция "*примесей*": воды и углеводородов.

Водород высокой чистоты выходит с верха адсорбера и направляется в коллектор водород-продукта.

Регенерация — процесс десорбции (удаления) "*примесей*" с поверхности адсорбента проводится в четыре цикла:

- I** Понижение давления в адсорбере прямотоком (по направлению потока сырьевого газа – снизу вверх), при котором водород из этого адсорбера используется для подъема давления и продувки других адсорберов.
- II** Понижение давления в адсорбере противотоком, при котором удаляется основная часть поглощенных "*примесей*". Это фаза быстрой отдувки.
- III** Продувка адсорбера противотоком при низком давлении чистым водородом для десорбции остаточных "*примесей*".
- IV** Повышение давления в адсорбере противотоком за счет поступления газа из других адсорберов, которые находятся в стадии понижения давления, и затем из коллектора водорода.

«*Примеси*», отдуваемые из адсорберов при регенерации, представляют собой углеводородные газы, которые усредняются по составу в емкости сбросного газа. При этом также сглаживаются пульсации давления. Отдувочный газ направляется или в топливную сеть завода или на сжигание в качестве топливного газа.

Влияние основных условий процесса

Хотя автоматическая система управления блока PSA компенсирует возможные изменения технологических параметров во время работы установки, необходимо учитывать следующее влияние технологических параметров короткоцикловой адсорбционной очистки водорода.

Давление

Рабочее давление адсорбции определяет емкость адсорбента. Емкость адсорбента – количество «*примесей*», которое адсорбент может поглотить до со-

стояния насыщения. Чем выше давление, тем больше емкость адсорбента и тем дольше может быть продолжительность цикла адсорбции.

Величина рабочего давления задана в проекте на уровне $25 \div 29 \text{ кгс/см}^2$, исходя из давления источников водородсодержащего газа на НПЗ.

Давление в емкости сбросного газа – еще один важный параметр. Чем ниже давление отдуваемого газа, тем полнее освобождение поверхностного слоя адсорбента от молекул "*примесей*" во время сброса давления и, соответственно, меньше требуется очищенного водорода для окончательной продувки адсорбента и тем выше рекуперация водорода, т.е. его суммарная степень извлечения из сырьевого газа.

Температура

Более высокая температура затрудняет адсорбцию "*примесей*" из сырьевого газа (уменьшается емкость адсорбента), но облегчает десорбцию. Следовательно, при более высокой температуре длительность циклов адсорбции–десорбции укорачивается.

Более низкая температура в адсорберах затрудняет процесс десорбции. При очень низкой температуре, например при пуске установки зимой с нарушенным обогревом адсорберов и трубопроводов, возможно выпадение углеводородного конденсата, который необратимо приводит III слой в неработоспособное состояние.

Нормальная рабочая температура составляет $30 \div 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Расход сырьевого газа

Расход сырьевого газа влияет на скорость насыщения адсорбента и, таким образом, чем выше расход, тем короче должен быть цикл адсорбции из-за более высокой скорости насыщения. Понижение расхода ниже предела чувствительности диафрагменного расходомера сырьевого газа приводит в нерабочее состояние систему управления процессом.

Рабочие пределы расхода — $30 \div 100 \%$ от проектного, который составляет $30210 \text{ нм}^3/\text{ч}$.

Состав газа

Чем выше концентрация водорода в сырьевом газе, тем ниже скорость насыщения адсорбента и, таким образом, цикл адсорбции может быть более продолжительным.

Чем больше концентрация тяжелых углеводородов в сырьевом газе, тем выше температура выпадения конденсата.

Число рабочих адсорберов

Во время эксплуатации установки может возникать необходимость отключения адсорберов для проведения инспекционных или ремонтных работ.

Для обеспечения этого, схема предусматривает полное отключение одной пары адсорберов или отключение любого из адсорберов.

В случае отключения адсорберов, производительность установки уменьшается.

Таблица 7.2 – Зависимость числа работающих адсорберов от производительности установки

Число работающих адсорберов	Производительность установки
6	100 %
5	90 %
4	80 %

Технологическая схема

Четырех адсорберный вариант технологической схемы установки адсорбционного концентрирования водорода изображен на рис. 7.1

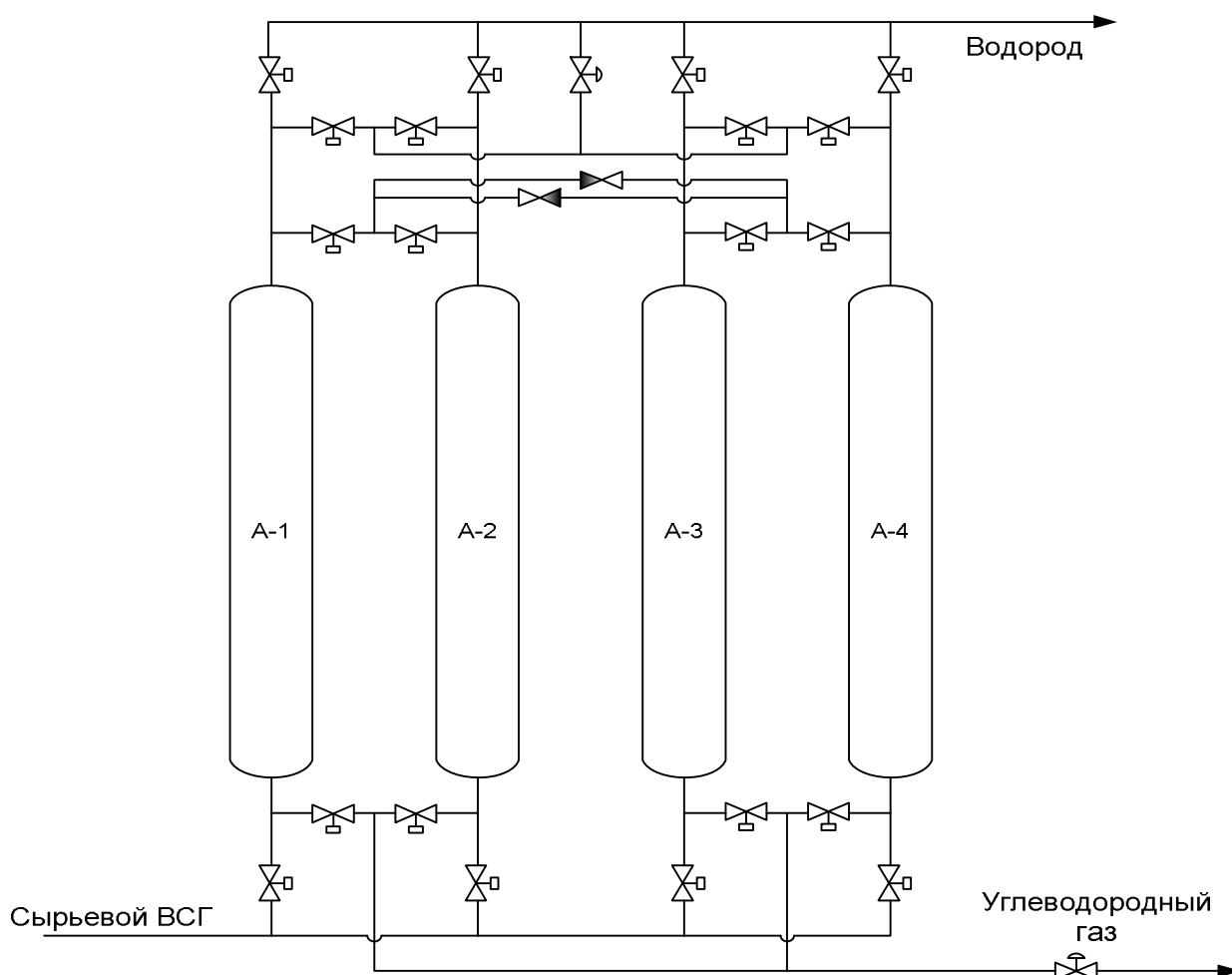


Рис. 7.1 Технологическая схема четырехадсорберной установки концентрирования водорода методом PSA

7.2 Получение водорода паровой конверсией

Назначение установки получения водорода методом паровой конверсии (парового риформинга)

В состав установки входят следующие основные технологические блоки:

- блок компремирования природного газа с очисткой от сернистых соединений на кобальт – молибденовом катализаторе и дальнейшим удалением H_2S на ZnO , включающий сырьевой дожимной компрессор, реактор гидроочистки и два реактора с оксидом цинка;
- паровой риформинг природного газа, включающий печь с катализаторными трубами, конвекционную часть печи, холодильник технологического газа и сепаратор пара высокого давления;
- среднетемпературная конверсия CO , включающая конвертер и систему охлаждения технологического газа;
- адсорбционная очистка технологического газа, включающая установку PSA;
- блок подготовки котловой воды и система пара высокого давления.

Установка получения водорода методом парового риформинга природного газа предназначена для обеспечения водородом установок гидрогенизационных процессов, в частности гидрокрекинга, изомеризации гидродепарафинизации.

1.2 Характеристика производимой продукции

Основной продукцией установки является водород высокой чистоты для установок гидрогенизационных процессов.

Вторым продуктом установки является водяной пар высокого давления

Основные характеристики получаемой продукции.

Продуктовый водород

Содержание водорода

не менее 99,9 % об.

Оксиды углерода

не более 20 ppm об.

$N_2 + CH_4$

не более 1000 ppm об.

Условия на границе установки:

Давление водорода:

1,65 МПа (16,5 кгс/см²)

Температура:

34 °C

Пар высокого давления

Условия на границе установки:

Давление: 4,0 МПа (40 кгс/см²)
 Температура: 360 °С

Описание технологического процесса и схемы производства.

Характеристика и химизм процесса получения водорода методом парового риформинга природного газа.

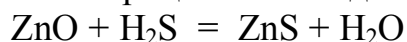
Очистка природного газа от сернистых соединений.

Органические соединения серы являются сильными ядами для катализаторов парового риформинга, поэтому природный газ должен быть очищен от них для предотвращения отравления катализатора парового риформинга.

Очистка природного газа от сернистых соединений производится в две ступени:

- на первой ступени проводится гидрирование органических сернистых соединений на кобальт – молибденовом катализаторе при температуре 350-400 °С в присутствии 2-5% водорода на сырье;

- на второй ступени производится очистка природного газа от H₂S хемосорбцией на окиде цинка



Хемосорбция является необратимой реакцией поэтому после насыщения хемосорбент (оксид цинка) подлежит замене.

Основные параметры процесса.

Основными параметрами, характеризующими процесс обессеривания, являются:

- температура;
- давление;
- катализатор.

Температура

Удаление сернистых соединений из природного газа в значительной степени зависит от температуры:

- гидрирование органических сернистых соединений на кобальт – молибденовом катализаторе проводится при температуре 350-400 °С;
- максимальная хемосорбция сероводорода оксидом цинка температуры, достигается при температурах 250÷410 °С, которая считается проектной температурой.

Давление

Незначительное изменение давления не влияет на процесс обессеривания.

Катализатор

Кобальт – молибденовый катализатор используемый для гидрирования органических сернистых соединений обеспечивает требуемый уровень очистки природного газа.

Используемая окись цинка может понизить содержание сероводорода в продукте до менее 0,1 ppm.

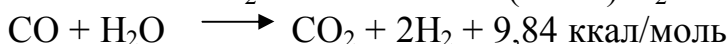
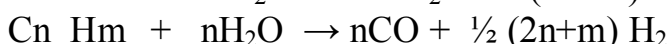
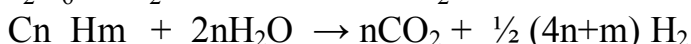
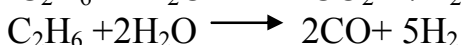
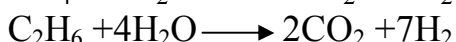
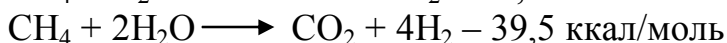
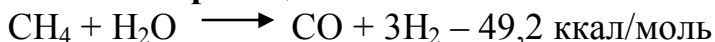
Удаление сероводорода оксидом цинка - это химическая реакция и хемосорбент, исчерпавший свою емкость, не поддается регенерации, он заменяется свежим. В зависимости от количества сероводорода адсорбированного оксидом цинка, последний может стать самовоспламеняющимся, то есть получить пирофорную форму при контакте с воздухом.

Паровой риформинг

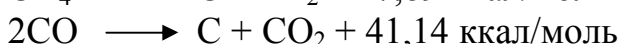
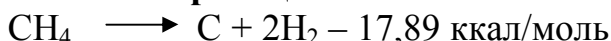
Реакции парового риформинга метана в смесь водорода, окиси углерода и двуокиси углерода проходят на никелевом катализаторе.

Реакции парового риформинга сложные, но в общем виде могут быть описаны следующими уравнениями реакций:

Основные реакции:



Побочные реакции:



Эндотермические реакции преобладают над экзотермическими, поэтому тепло для реакции нужно подводить.

Основными параметрами, характеризующими процесс углеводородного риформинга, являются:

- качество сырья
- температура;
- давление;
- мольное соотношение водяного пара и углерода в сырьевом газе углеводородного риформинга (H/C);
- катализатор риформинга.

Отступление от проектных параметров возможно при подаче необычного вида сырья по решению руководства установки.

Качество сырья

В газе, подвергающемся паровой конверсии, основным источником проблем являются тяжелые углеводороды, так как тип катализатора и условия работы паровой конверсии выбраны и рассчитаны на то, что сырьем служат лег-

кие углеводороды. Повышенное содержание тяжелых углеводородов в сырье при их разложении приведет к усиленному отложению кокса на катализаторе, а это вызовет, кроме прочего, увеличение перепада давления в реакционных трубках печи.

Температура

Температура оказывает значительное влияние на скорость протекания реакции. Углеводородный риформинг лучше идет при более высокой температуре, но необходимо учитывать влияние ее на срок службы оборудования. Температура должна быть такой, чтобы избежать перегрева катализаторных трубок.

Выходная температура слоев катализатора должна поддерживаться в пределах от 760 до 860 °С.

Давление оказывает существенное влияние на процесс углеводородного риформинга, процесс протекает лучше при более низком давлении.

Мольное соотношение водяного пара и углерода в сырьевом газе Н/С является главным параметром работы риформинга.

Если соотношение Н/С недостаточно, то углерод откладывается на катализаторе, что приводит к его дезактивации, а следовательно, к увеличению непрореагировавшего метана и снижению и чистоты вырабатываемого водорода, а также к повышению перепада давления на слое катализатора, сокращению срока службы катализаторных трубок из-за возможных их местных перегревов. Поэтому следует поддерживать отношение Н/С на проектном уровне - не ниже 3,0 (мольное).

Катализатор

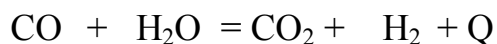
Процесс парового углеводородного риформинга протекает в подогреваемых снаружи трубках, наполненных катализатором. Катализатор представляет собой оксид никеля, нанесенный на огнеупорный оксид алюминия.

Катализатор очень прочен и стоек. Срок его службы зависит от концентрации серы и тяжелых углеводородов в сырье риформинга. Хорошее обессеривание сырья увеличивает срок службы катализатора. Катализатор риформинга не обладает пирофорными свойствами.

Конверсия СО.

Цель среднетемпературной конверсии СО в СО₂ - максимальный сдвиг реакции в сторону образования водорода и диоксида углерода, которая является побочным продуктом.

Реакция среднетемпературной конверсии СО протекает при температуре 330 – 350 °С на катализаторе, состоящем из оксидов железа и хрома с присадкой меди.



Основными параметрами, оказывающими влияние на процесс, являются:

- температура;
- давление;
- катализатор.

Температура.

Реакция конверсии CO в CO₂ является экзотермической (протекает с выделением теплоты), поэтому ее лучше вести при более низких температурах, хотя активность катализатора уменьшается с понижением температуры.

При среднетемпературной конверсии температура поддерживается в пределах 360-440 °С, при этом стараются достичь максимума активности катализатора в конкретный период его эксплуатации. Активность свежего катализатора достаточно высока уже при температуре выше 340 °С.

Давление оказывает достаточное влияние на активность катализатора. При повышении давления от 0 до 2,0 МПа (изб.) активность катализатора растет, но после 2,0 МПа (изб.) повышение давления не оказывает на нее заметного влияния.

Катализаторы.

Процесс среднетемпературной конверсии протекает на катализаторе, состоящем из соосаженных оксидов железа с присадкой меди и оксида хрома.

Содержание оксида углерода в продукте среднетемпературной конверсии CO в CO₂ снижается до 3,77 мольных процентов.

Сера и хлориды являются ядами для катализатора, поэтому необходимо следить за их концентрацией в сырье, поступающем в конвертер.

Адсорбционная очистка H₂

Очистка технологического газа до товарного водорода производится адсорбционным методом на блоке PSA, описанном ранее.

Основными параметрами, оказывающими влияние на процесс адсорбции, являются:

- температура;
- давление;
- адсорбент.

Температура.

Температура является важным параметром влияющим на процесс адсорбции. Чем выше температура, тем ниже адсорбционная емкость адсорбента, поэтому процесс проводят при температуре до 40 °С.

Температура проведения процесса выбирается на основе расчета экономической эффективности.

Количество поглощенного вещества и скорость адсорбции зависит от парциального давления удаляемого компонента. Парциальное же давление определяется концентрацией компонента и общим давлением в системе, поэтому процесс адсорбции ведут при давлении 1,2- 6,0 МПа.

Описание технологической схемы.

Сырьем установки получения водорода служит природный газ, поступающий с магистрального газопровода.

Природный газ поступает в приемный сепаратор и далее на прием сырьевого дожимного компрессора ТК, где компримируется до давления 3,04 МПа, а затем смешивается с водородом, поступающим с установки гидрокрекинга. Потом он направляется в подогреватель, где нагревается паром низкого давления до температуры 100⁰С, подается в конвекционные змеевики печи П-1, где нагревается до 370⁰С и поступает в реактор обессеривания Р-1.

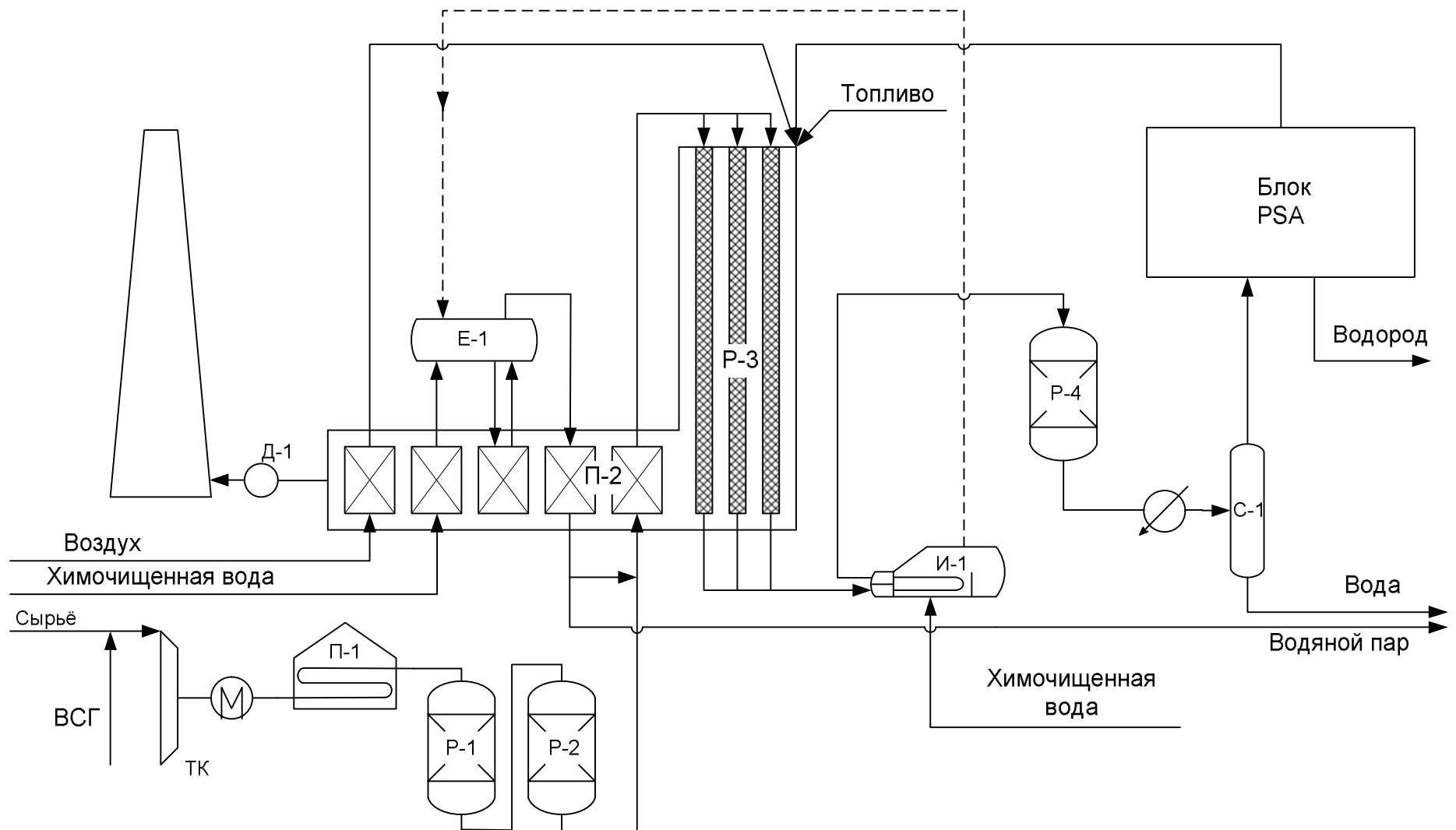
В реакторе происходит удаление из природного газа органических соединений серы на кобальт–молибденовом катализаторе с конверсией их в H₂S. Прошедший гидрообессеривание природный газ поступает на очистку от сероводорода в реакторы десульфуризации Р-2 (не менее двух аппаратов), где происходит поглощение сероводорода оксидом цинка ZnO.

Обвязка реакторов выполнена таким образом, что они могут работать последовательно, параллельно и также могут меняться местами. Предусмотрена возможность замены оксида цинка в одном реакторе без остановки установки.

Очищенный от органических соединений серы и сероводорода природный газ поступает в тройник смешения, где смешивается с паром высокого давления и последовательно проходит конвекционные змеевики печи П-2. Парогазовая смесь подогревается в змеевиках конвекционной камеры печи до температуры 540⁰С и поступает в 102 реакционные трубы печи углеводородного риформинга, где на никелевом катализаторе при температуре 800-860⁰С протекают реакции паровой конверсии метана в H₂, СО и СО₂.

Для нормального протекания процесса углеводородного риформинга и предотвращения коксования катализатора необходимо поддерживать мольное соотношение пар: углерод выше стехиометрического, но не ниже 3,0.

После печи углеводородного риформинга реакционный газ с температурой 800÷860 °С и давлением 2,27 МПа (изб) поступает в охладитель технологического газа И-1, где охлаждается до температуры 300÷340 °С, теплота отходящих газов реакции используется для выработки пара высокого давления.



Принципиальная технологическая схема установки получения водорода паровой конверсией углеводородного газа.

Пройдя охладитель, реакционные газы с температурой 300-340 °С и давлением 2,22 МПа (22,2 кгс/см²) поступают в высокотемпературный конвертер Р-4, где на железохромовом катализаторе происходит конверсия окиси углерода. Конверсия окиси углерода протекает с выделением тепла и температура на выходе из него повышается до 420 °С.

Конвертированный газ из Р-4 проходит через трубный пучок рибойлера, где отдаёт тепло на нагрев и частичное испарение технологическому конденсату. Далее реакционные газы поступают в теплообменник, где, охлаждаясь, подогревают питательную воду, поступающую в барабан котла Е-1, а затем они охлаждаются в теплообменнике, подогревая химобессоленную воду, поступающую в деаэратор.

Охлажденные реакционные газы поступают в сепаратор С-1, где происходит выделение из них частично сконденсированного конденсата технологического водяного пара. Газовая фаза из сепаратора направляется на охлаждение в воздушный и водяной холодильник, где доохлаждается обратной водой до температуры 34⁰С и поступает на установку адсорбционной очистки PSA, где происходит разделение реакционного газа на 99,9% водород и отходящий газ, используемый в качестве компонента топливного газа печи 220-Н01.

Процесс адсорбционного разделения реакционного газа на установке PSA основан на принципе поглощения примесей на адсорбенте при высоком давлении и десорбции их при низком давлении с последующей продувкой чистым водородом, поэтому процесс называется адсорбцией при переменном давлении.

Установка состоит из шести адсорберов, емкости усреднения состава отходящего газа, комплекта отсекающих клапанов и системы управления.

Установка работает в автоматическом режиме с шестью действующими адсорберами, в случае поступления ошибочного сигнала от прибора КИП, клапана или другого компонента, система управления автоматически проанализирует ситуацию и переключит работу установки на резервный режим работы с пятью адсорберами.

Система выработки пара высокого давления установки производства водорода представляет собой единое целое с технологическим оборудованием остальной установки и её подготовка к работе, вывод на режим, остановка рассматриваются совместно с операциями ведения основного технологического процесса.

На установке имеются две системы генерации пара высокого давления.

8. ПРОИЗВОДСТВО АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Традиционным сырьем для получения индивидуальных ароматических углеводородов (бензол, толуол, параксилол, метаксилол, ортоксилол и этилбензол) является катализат процесса риформинга (риформат). Обычно для получения бензола и толуола риформингу подвергается узкая бензиновая фракция, выкипающая в пределах 70-105°C, а при производстве ксилолов и этилбензола – 105-140°C. При этом в состав установки риформинга, как правило, входят специальные блоки: догидрирования продуктов (с целью удаления алкенов) и экстракции ароматических углеводородов. Если назначением установки риформинга является получение высокооктанового компонента бензина, то в качестве сырья используются бензиновые фракции 85-180°C и выделение ароматических углеводородов не предусматривается.

При наличии на НПЗ блока производства ароматических углеводородов его структуру определяет необходимость получения конкретных продуктов. В настоящее время наибольшим спросом на рынке пользуются бензол и параксилол. Использование бензола при производстве ряда продуктов показано в таблице 8.1.

Таблица 8.1 - Потребление бензола в мире на разные нужды по данным на 1998 год (производство составляло ориентировочно 25 миллионов тонн)

Исходный продукт	% от общего потребления	Промежуточный продукт 1	Промежуточный продукт 2	Конечные продукты
Бензол	54	Этилбензол	Стирол	Полистирол, каучуки СБС
	17	Псевдокумол	Фенол и ацетон	Фенолсодержащие пластмассы, капролактамы, метилметакрилат, метилизобутилкетон
	14	Циклогексан	Капролактамы	Волокно нейлон
	5	Нитробензол		
	4	Алкилбензолы	Алкилбензол-сульфонаты	Моющие средства
	6	Другие продукты		

Потребность в толуоле за последние 50 лет резко упала. Из выделяемых при экстракции суммарных ксилолов на сегодняшний день в среднем на мировом рынке потребность в индивидуальных продуктах распределяется следующим образом: этилбензол –1%, параксилол –86%, метаксилол –3% и ортоксилол –10%.

Современные комплексы производства ароматических углеводородов

В связи с вышесказанным, состав комплексов по получению ароматических углеводородов на различных НПЗ приобрел общие черты и может быть представлен следующим образом (рис. 8.1). Аналогичный состав имеет производство ароматических углеводородов в ОАО «Нафтан».

В начале технологической цепочки находится одна или две установки риформинга. При переработке более узких фракций удастся лучше оптимизировать режим установок, поэтому чаще предпочтение отдается разделному получению риформатов, содержащих бензол-толуольную и ксилольную фракции. Во время жидкофазной экстракции от них отделяют рафинаты (практически не содержащие ароматических углеводородов бензиновые фракции), в экстрактах же содержатся только ароматические углеводороды. Бензол-толуольная и ксилольная фракции на первом этапе перерабатываются отдельно. Первая из них подвергается четкой ректификации и разделяется на чистые бензол и толуол. Кроме того, на этом этапе из бензол-толуольной фракции выделяются содержащиеся в небольшом количестве суммарные ксилолы, ароматика C_9 и выше (C_9+). В связи с низкой потребностью в толуоле и высоким спросом на бензол первый из них подвергается гидродеалкилированию (отрыв метильной группы от бензольного кольца) по технологии «Детол». В результате из толуола в основном получается бензол и углеводородные газы.

Изменение требований в развитых странах к содержанию ароматических углеводородов и особенно бензола в товарных бензинах принуждает их производителей искать способы извлечения и получения чистых аренов из продуктов бензинового риформинга.

Фирмой «Джи-Ти-Си» разработана и внедрена в промышленном масштабе технология выделения бензол-толуол-ксилольных (БТК) фракций из различных сырьевых компонентов, в том числе и из продуктов процесса бензинового риформинга. Отличительной ее особенностью является осуществление выделения ароматических углеводородов в режиме экстракционной дистилляции. Принципиальная технологическая схема этой технологии (фирменное название GT-BTXSM) приведена на рисунке 8.2. В соответствии с ней сырье, выделенное из продуктов риформинга в стабилизационной колонне, подается в паровой фазе в середину абсорбера, а в его верхнюю часть поступает «тощий» абсорбент. Снизу этого аппарата выводится насыщенный

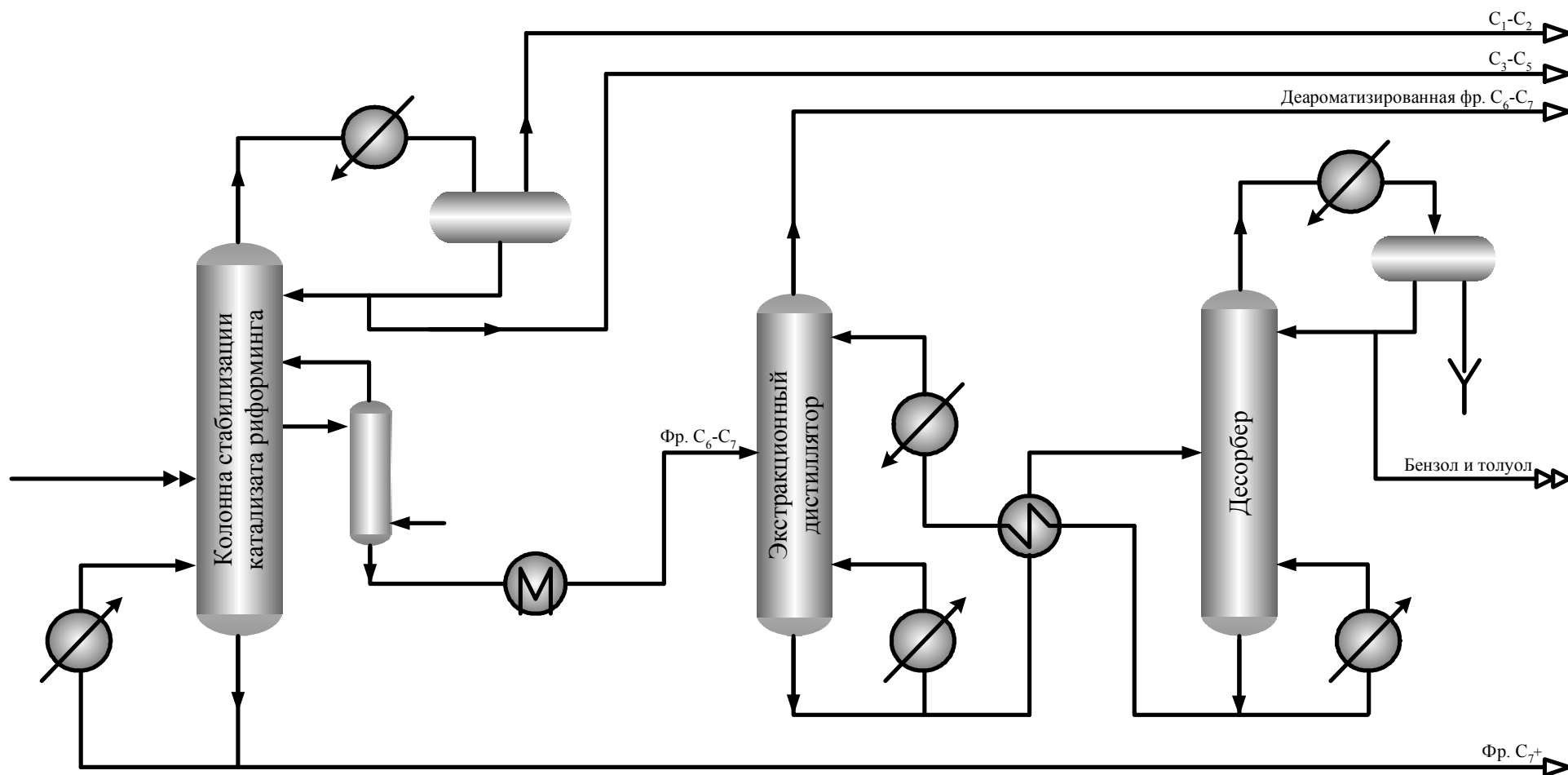


Рис. 8.2 – Принципиальная схема получения ароматических углеводородов по технологии «GTC» из катализата бензинового риформинга

абсорбент, содержащий ароматические углеводороды, деароматизированные же углеводороды выходят сверху. Ноу-хау фирмы - используемый абсорбент (экстрагент) и способ его подготовки. Ароматические углеводороды отпариваются от экстрагента в десорбере. Регенерированный абсорбент возвращается после прохождения теплообменника в абсорбер. Однако часть его забирается на очистку от продуктов термической деструкции. Выделенные ароматические углеводороды разделяются с помощью четкой ректификации на высокочистые бензол (99,99%), толуол (99,99%) и суммарные ксилолы. Потери абсорбента на продукты составляет не более 1 ppm.

Такая технология может быть использована на предприятиях Республики Беларусь для увеличения производства не только бензола и толуола, но и суммарных ксилолов.

По данным фирмы «Джи-Ти-Си» ориентировочная стоимость строительства такой установки (блока), мощностью около 100 м³ сырья/час составляет 12-15 млн. долларов США. Кроме того, даются гарантии возможности работы описанной технологии на самом различном сырье, в том числе, богатым непредельными углеводородами. В случае необходимости специалисты ПГУ, имеющие контакты с представителями вышеназванной фирмы, могут получить более конкретную информацию по данному процессу.

Кроме риформата сырьем для получения параксилола может в потенциале служить фракция бензина пиролиза. Содержание изомеров в продуктах экстракции этих двух источников сырья приведено в таблице 8.2.

Таблица 8.2 Среднее содержание изомеров в сырье для производства параксилола.

Способ получения сырья	Этилбензол	Параксилол	Метаксилол	Ортоксилол
Из продуктов риформинга	18%	21%	41%	20%
Из бензина пиролиза	52%	12%	25%	11%

В отличие от бензола выделить чистый параксилол из его смеси с изомерами более сложно. В таблице 8.3 приведены температуры кипения и кристаллизации изомеров ксилола.

Таблица 8.3. Некоторые свойства изомеров ксилола.

Изомер	Температура кипения при 101 кПа, °С	Температура кристаллизации, °С
Этилбензол	136,0	-95,0
Параксилол	138,3	+13,2
Метаксилол	139,1	-47,9
Ортоксилол	144,3	-25,2

Их температуры кипения очень близки. Наиболее просто с помощью экстрактивной ректификации можно выделить из смеси ортоксилол. Для того, чтобы из оставшейся смеси отогнать этилбензол требуется сверхчеткая дистилляция, причем количество тарелок в ректификационной колонне достигает 200-220 штук. Разделить же пара- и метаизомеры путем ректификации практически невозможно. В то же время отличие температуры кристаллизации параксилола от аналогичного параметра для иных изомеров позволило разработать эффективный способ разделения этих веществ методом низкотемпературной кристаллизации. Кроме того, путем каталитической изомеризации любой изомер ксилола может быть превращен в другие, в том числе и в параксилон.

С начала 80-х годов прошлого века в технологии производства параксилола произошло коренное изменение. На смену его выделения методом низкотемпературной кристаллизации пришел адсорбционный способ разделения. В нем использован молекулярно-ситовый эффект. Молекулы параксилола имеют наименьший диаметр, по сравнению с остальными изомерами, но соизмеримый с диаметром входных окон в адсорбционные полости цеолитов типа ВаХ. Поэтому из смеси изомеров только молекулы параксилола могут проникнуть в поры вышеназванного адсорбента и адсорбироваться в них. В промышленных масштабах нашла распространение жидкофазная адсорбционная технология фирмы UOP, получившая название «Paragex» (рис. 8.1). Пока эта технология считается наиболее эффективной.

Увеличить производство параксилола можно путем включения в состав блока получения ароматических углеводородов установки трансалкилирования и диспропорционирования толуола и ароматики C_9+ (технология «Таторей»). Сущность данного процесса заключается в том, что ароматические углеводороды C_9+ и толуол под действием высоких температур в присутствии катализатора и водорода превращаются в ксилолы (в большей степени параксилон) и бензол. Причем выход ксилолов максимален (до 70%) при переработке сырья состоящего из 20-40 % толуола и 60-80 % C_9+ .

Приведенный на рисунке 8.1 набор процессов при производстве параксилола сложился в 1980-1990 годах и подавляющее количество нефтеперерабатывающих заводов в настоящее время использует их.

Однако в последние 2-3 года фирма «Джи-Ти-Си», используя новые подходы, предложила более оптимальную (перспективную) схему комплекса получения бензола и параксилола, принципиальная блочная схема которого приведена на рисунке 8.3. Наибольший интерес в нем представляют установки алкилирования толуола метанолом (GT-TolAlk) и новая технология выделения параксилола методом кристаллизации (CrystPX).

В процессе GT-TolAlk реакция алкилирования толуола метанолом осуществляется на цеолитсодержащем катализаторе. При этом образуются вода и смесь ксилолов, в основном, параксилон. Следует отметить, что бензол в этом процессе практически не образуется.

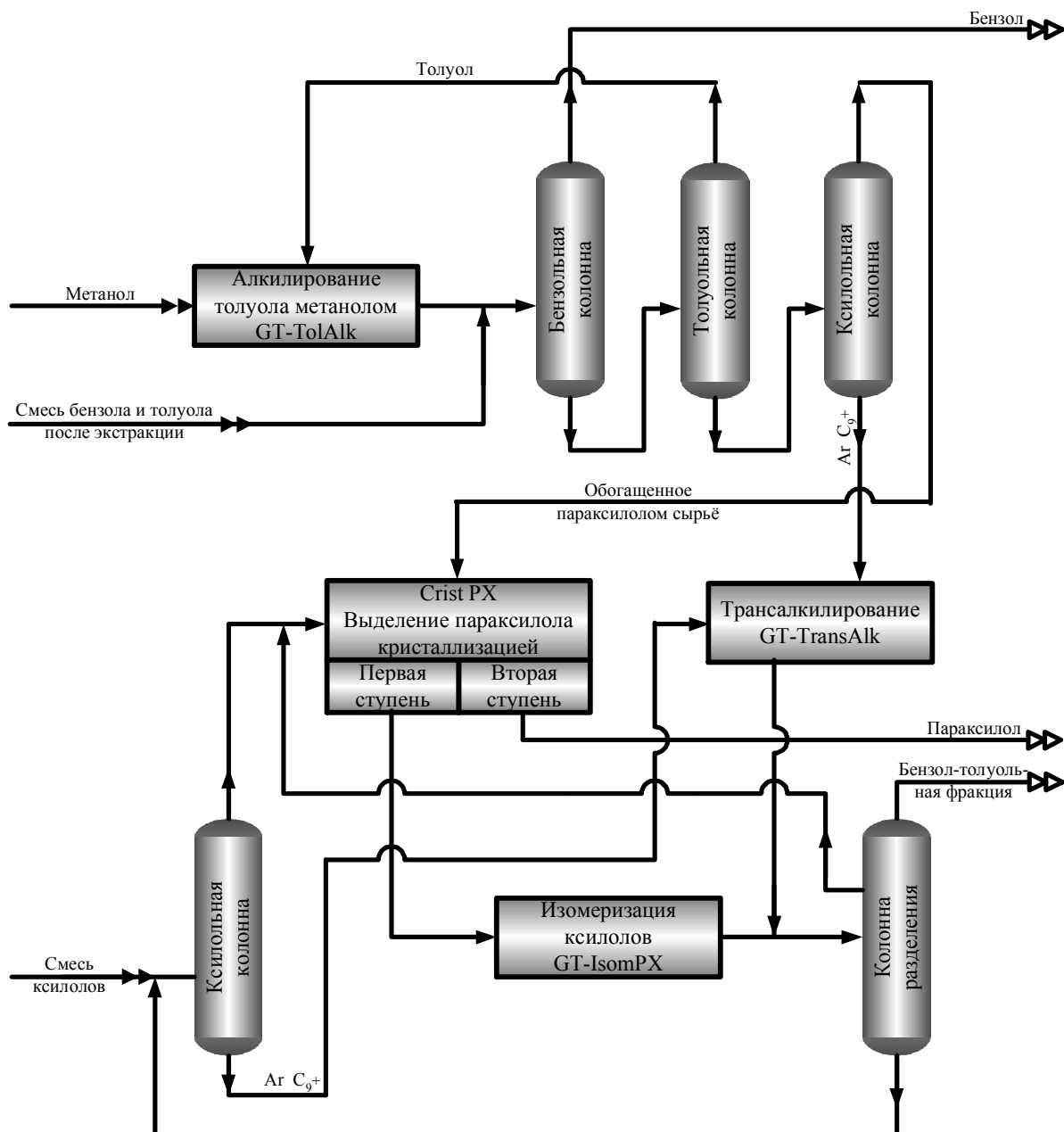


Рис. 8.3 – Современный комплекс по производству ароматических углеводородов (по предложению фирмы «GTC Technology Inc.»)

В новой технологии низкотемпературной кристаллизации параксилола за счет использования более надежного и высокопроизводительного оборудования, а также оптимизации тепловых и материальных потоков удастся существенно повысить эффективность работы установки и превзойти по некоторым показателям установку адсорбционного выделения параксилола.

Дополнительные преимущества перспективного комплекса производства параксилола заключаются в большей его гибкости и возможности переработки всех получаемых компонентов в параксилон.

В таблице 8.4 приведены сравнительные данные по традиционной и перспективной технологии выделения параксилола.

Таблица 8.4 Сравнение технологий получения параксилола из смеси ксилолов (традиционная технология, рис.8.1) и из смеси толуол-ксилольного сырья (перспективная технология, рис. 8.3)

Наименование показателей	Перспективная технология (рис.8.3)	Традиционная технология (рис.8.1 без процесса «Таторей»)
Производство параксилола, тыс. т/год	400	400
Капитальные затраты, млн. долларов США	150	170
Эксплуатационные расходы на тонну параксилола, долларов США	375	385
Объем нефти, требуемой для переработки, млн.т/год	1,2	2,6

В ОАО «Мозырский НПЗ» в настоящее время отсутствуют мощности по производству индивидуальных ароматических углеводородов. Однако в его составе имеется установка риформинга бензиновой фракции (секции 200 установок ЛК-6У №1 и 2), производительность которых по сырью составляет 1060 тыс. тонн в год. До пуска комплекса каталитического крекинга риформат (катализат риформинга) являлся главным компонентом для производства высокооктановых бензинов. В связи с ограничениями в странах Европы по содержанию ароматических углеводородов (особенно бензола) в бензинах, после ввода в эксплуатацию комплекса каталитического крекинга появилась возможность вывода части катализата риформинга в виде бокового погона в колонне стабилизации, с последующим выделением из него бензола методом экстракционной перегонки.

Для выделения ароматики можно применить высокоселективные сольвенты (экстрагенты), сила межмолекулярного взаимодействия которых с молекулами, содержащими ароматическое кольцо, отличается от силы взаимодействия с молекулами неароматических соединений. Применяется два метода разделения:

экстракция жидкостью в жидкой фазе (Ж-Ж) и экстракционная дистилляция (ЭД).

На рисунке 8.4 показано, как влияет присутствие сольвента на разделение углеводородов различных видов и с различным размером молекул. В состоянии равновесия с сольвентом в жидкой фазе всегда имеется некоторое количество загрязнений, которые должны быть удалены иными способами, чаще всего — путем экстракционного отпаривания и водной промывки. В методе экстракции Ж-Ж применяется четыре основных технологических блока. Управление процессом является довольно сложным, и кроме того, сольвент подвержен загрязнению более легкими углеводородами. Типовая конфигурация установки, работающей по процессу сульфолановой экстракции, показана на рисунке 8.5.

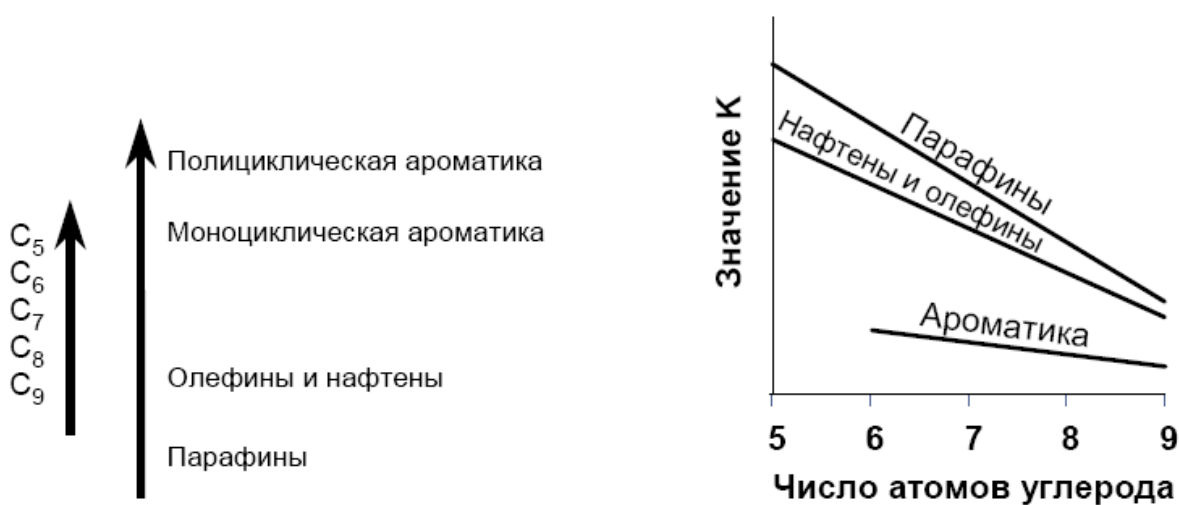


Рис. 8.4 Влияние сольвента на разделение смесей различных углеводородов

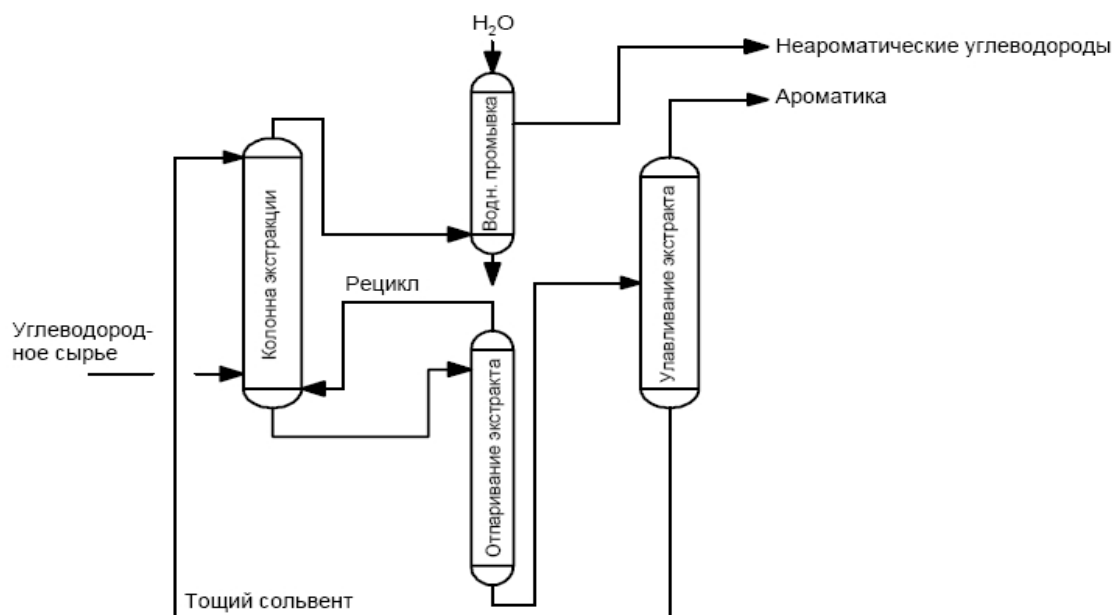


Рис. 8.5 Принципиальная схема выделения ароматики с использованием сульфолана

В проекте должно быть предусмотрено удаление легких примесей, экстрагируемых вместе с ароматикой, путем отпаривания в отпарной колонне. На практике в сольвенте происходит накопление легких и тяжелых углеводородов и неароматических примесей при достаточно большом числе циклов рециркуляции. Если в сырье присутствует достаточно много нафтенных или олефиновых, этот эффект может быть еще более выражен, следствием чего является значительный рост энергопотребления.

Принцип работы установки экстракционной дистилляции основан на изменении относительной летучести компонентов в присутствии высокоселективного сольвента. Этот эффект показан в правой части рисунка 8.4. Обычно считается, что экстракционная дистилляция позволяет перерабатывать только сырье, компоненты которого имеют не более двух различных чисел атомов углерода в молекулах, например, C_6 и C_7 . И это действительно так для большинства применяемых сегодня технологий экстракционной дистилляции. Однако при удачном выборе сольвента и эффективной конструкции установки ЭД возможно выполнить выделение бензола, толуола и ксилолов от прочих присутствующих в сырье компонентов с весьма широким диапазоном температур кипения. Эта технология применяется в промышленном масштабе, начиная с 2000 года.

Улавливание БТК методом экстракционной дистилляции производится в двух колоннах, показанных на рисунке 8.6. Первой является колонна экстракционной дистилляции, здесь происходит разделение компонентов сырья. Вторая колонна применяется для регенерации сольвента, в ней сольвент отделяется от целевого продукта. В колонне ЭД в одной операции происходит достаточно полное разделение ароматики и неароматических углеводородов и отделение раствора ароматики в сольвенте от потока рафината. В связи с этим в данной технологии используется меньшее число блоков оборудования и требуются значительно меньшие капиталовложения по сравнению с технологией экстракции Ж-Ж.

Эксплуатация установки ЭД очень проста и понятна, поскольку разделение достигается за счет дистилляции — процесса, хорошо знакомого инженерам и операторам технологических установок. Регулирование основных параметров технологического процесса очень похоже на регулирование параметров стандартной ректификационной колонны.

От типа сольвента, применяемого для экстракционной дистилляции, зависит кратность циркуляции сольвента и число теоретических этапов, требующихся для экстракции. Фирмой «Джи-Ти-Си» используется сольвент патентованного состава, получивший название «Тектив-100», компоненты которого взаимно усиливают действие друг друга и в итоге обеспечивают более высокую селективность и растворяющую способность сольвента, чем любой из его компонентов в отдельности. В таблице 8.5 сравниваются некоторые промышленные сольвенты, наиболее часто применяемые для выделения ароматики. Сравнение проводилось в стандартном эксперименте в условиях равновесия паровой и жидкой фаз для случая разделения бензола и н-гептана.

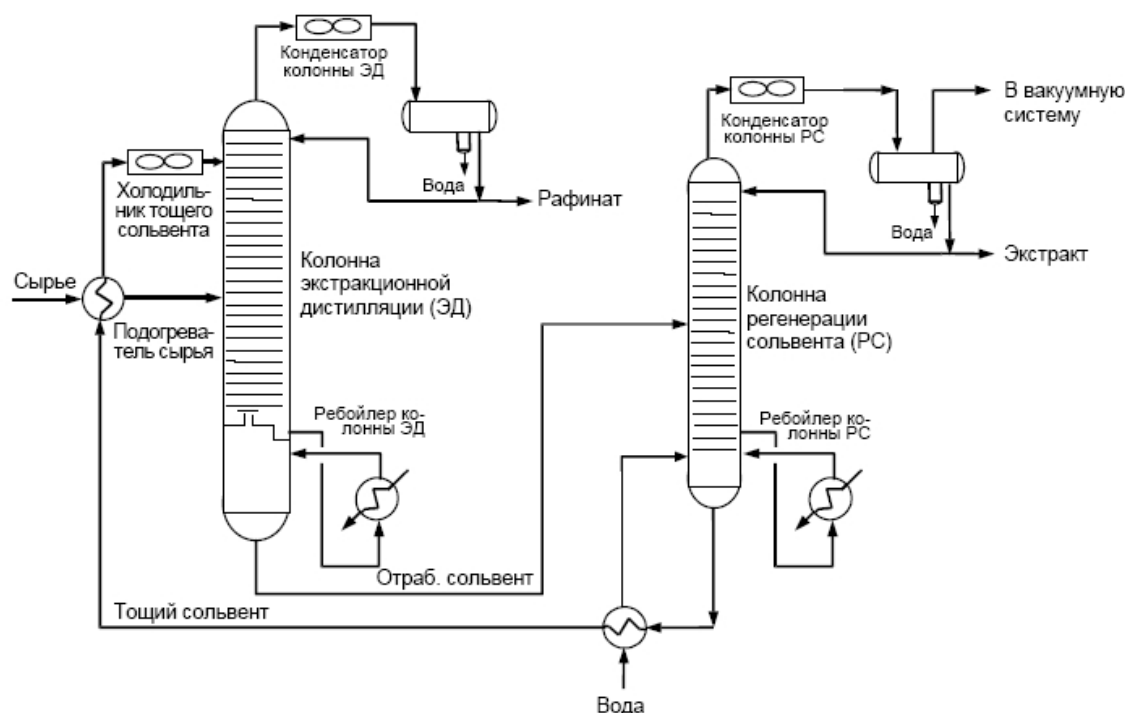


Рис 8.6 Принципиальная технологическая схема выделения ароматики методом ЭД фирмы GTC

В чистой смеси двух компонентов (в отсутствие растворителя) бензол является более летучим соединением, чем гептан. Однако при добавлении высокоселективного растворителя летучесть гептана становится выше летучести бензола. Чем больше отношение летучестей α , тем легче протекает разделение.

Таблица 8.5. Сравнение различных растворителей, применяемых для улавливания ароматики

Растворитель	S/F	Отношение летучестей (α) н-гептан/бензол
Тектив-100 (GT-BTX [®])	3,0	2,44
Сульфолан	3,0	2,00
н-метилпирролидон	3,0	1,95
н-формилморфолин	3,0	1,89
Триэтиленгликоль	3,0	1,44
Тетраэтиленгликоль	3,0	1,39
Смесь гликолей (КАРОМ)	3,0	1,35
В отсутствие растворителя	0	0,57

Это, в свою очередь, означает меньшее число ступеней экстракционной дистилляции, более полное улавливание ароматики, более высокую чистоту готового продукта и меньшую кратность циркуляции сольвента. На практике менее эффективные сольвенты могут работать только с сырьем, содержащим лишь узкие фракции, что не позволяет применять их для выделения из широких фракций одновременно бензола и толуола либо бензола, толуола и ксилолов.

Принято считать, что сольвенты, имеющие особенно высокую селективность, не могут применяться в системах экстракционной дистилляции потому, что они проявляют тенденцию к образованию двух жидких фаз внутри колонны экстракционной дистилляции. Действительно, высокоселективные однокомпонентные сольвенты препятствуют перемешиванию и достижению равновесия между жидкими фазами; этот эффект может еще усиливаться под влиянием других факторов. Все это может исказить характеристики традиционного процесса дистилляции. Однако особое сочетание состава применяемого сольвента и конструкции внутренних устройств колонны ЭД позволило успешно решить проблему образования двух жидких фаз.

Все проблемы, связанные с селективностью сольвента, решены фирмой «Джи-Ти-Си» благодаря разработке системы сольвента патентованного состава, названного «Тектив». Полезные свойства компонентов сольвента взаимно усиливаются. Система сольвента имеет более высокую селективность и более высокую растворяющую способность по отношению к углеводородам, чем однокомпонентные сольвенты, такие как сульфолан, н-формилмор-фолин или гликоли. Эффективность экстракции сольвентами «Тектив» превосходит аналогичный показатель любой другой промышленно применяемой системы сольвента.

Другим важнейшим фактором, определяющим эффективность процесса экстракционной дистилляции высокоселективным сольвентом, является высокая эффективность массообмена внутри колонны экстракционной дистилляции. Фирма «Джи-Ти-Си» применяет патентованные внутренние устройства колонн, которые обеспечивают тесный контакт и препятствуют нежелательному разделению фаз. В результате достигается устойчивая работа установки и исключительно высокая эффективность разделения на каждой тарелке.

Важными факторами в современных системах улавливания и очистки бензола, толуола и ксилолов является обеспечение эксплуатационной технологичности и гибкости в отношении состава сырья. На следующем рисунке показаны сравнение показателей систем улавливания ароматики по технологиям Ж-Ж и ЭД.

На рис. 8.7 показан практически достижимый диапазон работы установок экстракции Ж-Ж в сравнении с системой экстракционной дистилляции по технологии GT-VTX. Системы экстракции Ж-Ж не могут работать с сырьем, содержащим менее 6 атомов углерода в молекулах, в связи с нежелательным накоплением компонентов C_5 в циркулирующем потоке стриппинга. С другой стороны, системы экстракции Ж-Ж не могут использоваться и при слишком большом числе атомов углерода в молекулах сырья в связи с неэффективностью селек-

тивного извлечения сольвентом тяжелой ароматики из жидкой фазы. Технология GT-BTX не имеет этих ограничений. Легкие компоненты легко переходят в поток рафината без необходимости организации внутреннего рецикла благодаря присущей им меньшей летучести. Тяжелая ароматика, несмотря на меньшую склонность к растворению в сольвенте, полностью улавливается благодаря более высокой температуре кипения.

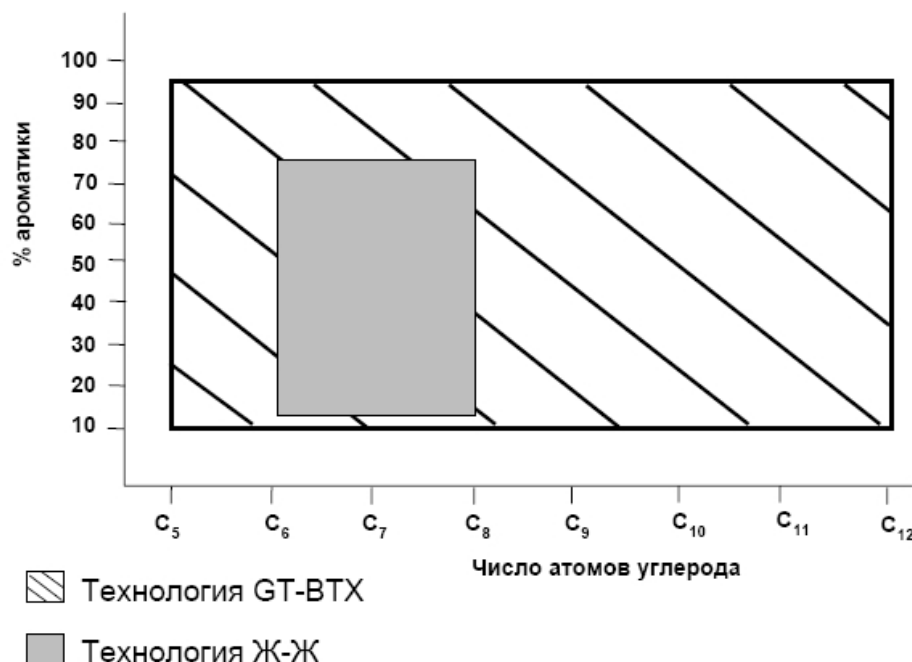


Рис. 8.7 Диапазон устойчивой работы установок экстракции Ж-Ж в сравнении с GT-BTX

Если рассматривать сырье с точки зрения содержания ароматики, следует отметить, что системы экстракции Ж-Ж не подходят для непосредственной переработки сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов, так как, если в углеводородной смеси содержится более 75 – 80% ароматики, выделения фазы сольвента из смеси не происходит. Наоборот, при очень низком содержании ароматики кратность циркуляции сольвента в системах Ж-Ж становится слишком большой для того, чтобы такие системы могли оставаться эффективными. В технологии GT-BTX разделения фаз не происходит, и эффективное ведение процесса возможно практически во всем диапазоне концентраций ароматики в сырье.

На рисунке 8.8 показаны области, в которых каждая из двух рассматриваемых технологий имеет преимущества перед другой технологией с точки зрения эксплуатационных затрат. Легко видеть, что процессы экстракции Ж-Ж по энергозатратам являются более эффективными, чем процесс GT-BTX, только в очень ограниченном диапазоне условий при весьма нетипичном составе сырья.

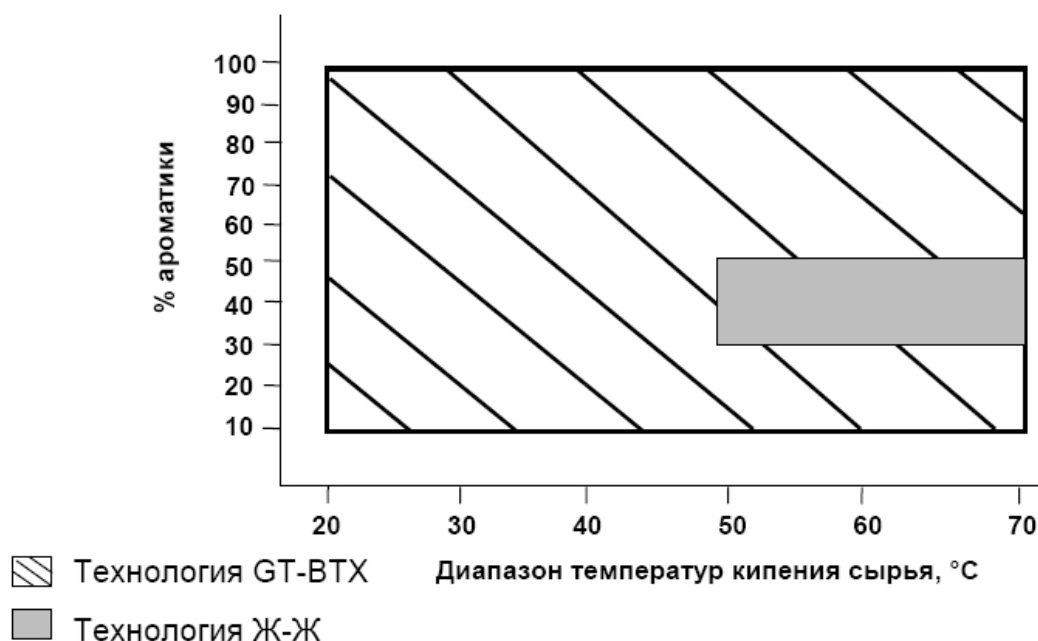


Рисунок 8.8 Оптимальные области работы установок экстракции Ж-Ж в сравнении с GT-BTX

В таблице 8.6 дается общее сравнение технологии GT-BTX с типовым процессом экстракции Ж-Ж при переработке риформата типового состава.

Таблица 8.6 Технология GT-BTX[®] в сравнении с технологиями экстракции Ж-Ж

Показатель	GT-BTX	Экстракция Ж-Ж
Число основных операций	2	4
Капитальные затраты	Базовые	Базовые плюс 30-40%
Эффективность улавливания ароматики	99,9%	<98%
Уровень чистоты ароматики	99,99%	<99,9%
Энергопотребление	Базовые	Базовые плюс 20-30%
Гибкость в отношении состава сырья	C ₅ -C ₉	C ₆ -C ₇₍₈₎
Управление процессом	Простое, прямое	Несколько рециклов
Запас сольвента	Базовый	Базовый + 60%
Размеры площадки под установку	Базовые	Базовые + 50%

По сравнению с системами экстракции Ж-Ж другие системы экстракционной дистилляции имеют такие же преимущества, как и технология GT-BTX. Однако

перечисленные в таблице 8.7 системы, использующие традиционные сольвен-ты, уступают технологии GT-BTX по следующим показателям:

- Низкая селективность сольвента. Следствием этого фактора являются большее число этапов разделения, более высокая кратность циркуляции сольвента, более низкая чистота или эффективность улавливания продукта, ограниченный диапазон температур кипения сырья и большие размеры оборудования.
- Вторичные свойства сольвента. Другие сольвен-ты, применяемые в процессах экстракционной дистилляции, имеют более низкую температуру кипения, чем Тектив-100, что затрудняет выделение сольвента из потоков продуктов. Плотность Тектива-100 на 10% выше плотности традиционных сольвентов, поэтому при заданном массовом расходе сольвента его объемный расход будет меньше, с соответствующим уменьшением объема загрузки сольвента и размеров оборудования, работающего по процессу GT-BTX.
- В некоторых других технологиях ЭД применяются сольвен-ты, компоненты которых содержат базовый азот. Даже в очень небольших концентрациях базовый азот является каталитическим ядом для катализаторов, применяемых на многих перерабатывающих установках, расположенных после установки экстракционной дистилляции. Сольвент Тектив-100 не содержит этих нежелательных соединений вовсе.
- В других процессах ЭД для получения продукта приемлемого качества, не содержащего примесей сольвента, требуется более высокое энергопотребление.
- Во многих установках ЭД прежнего поколения эффективность разделения невелика в связи с низкой эффективностью контакта несмешивающихся жидкостей, неудачной конструкцией оборудования либо по иным причинам.

Сравнение основных свойств сольвентов экстракционной дистилляции приводится в таблице 8.7.

Таблица 8.7 Технология GT-BTX[®] в сравнении с другими технологиями ЭД

Показатель	GT-BTX [®]	Другие системы ЭД
Число основных операций	2	2-3
Капитальные затраты	Базовые	Базовые плюс 30%
Эффективность улавливания ароматики	99,9%	<98%
Уровень чистоты ароматики	99,99%	<99,9%
Энергопотребление	Базовые	Базовые плюс 20-30%
Сольвент	Тектив TM -100	н-формилморфолин, н-метилпирролидон (худшие показатели)

Загрязнение продукта	Незначительно	Базовый азот, каталитический яд
Гибкость в отношении состава сырья	C ₅ .C ₉	Только C ₆₍₇₎
Объем загрузки сольвента	Базовый	Базовый + 30%
Размеры площадки под установку	Базовые	Базовые + 30%

Наглядным примером, демонстрирующим преимущества технологии GT-VTX, является недавно пущенная в эксплуатацию новая установка экстракционной дистилляции фирмы «Эль-Джи – Калтекс». Эта установка является крупнейшей в мире и, бесспорно, имеет наиболее высокие эксплуатационные показатели среди всех установок, работающих по технологии экстракционной дистилляции. Ее мощность по ароматике составляет 900 000 т/год.

Эксплуатационные характеристики установки с самого момента пуска были исключительно высокими. Некоторые показатели, полученные по результатам первоначального пробного пробега, представлены ниже в таблице 8.8.

Таблица 8.8. Эксплуатационные показатели установки «Эль-Джи Калтекс» при первом пуске

Параметр	Значение
Расход сырья колонны ЭД	26,420
Чистота бензола, масс. %	99.995
Чистота толуола, масс. %	99.99
Эффективность улавливания бензола	99.9%
Эффективность улавливания толуола	99.99%
Эффективность улавливания ксилолов	100%
Содержание сольвента в рафинате, ppm	<1
Содержание сольвента в экстракте, ppm	<1
Содержание ароматики в рафинате, масс. %	< 0.01
Энергопотребление, ккал/кг сырья	190

Установка экстракционной дистилляции, работающая по технологии GT-VTX, отличается исключительно высокой эксплуатационной технологичностью, которая сохраняется в течение длительного времени. Свойства сольвента в процессе эксплуатации практически не меняются, продувок не требуется. Установка имеет очень короткое время выхода на режим в случае аварийной остановки. Если в более сложных системах экстракции Ж-Ж, где применяется несколько контуров циркуляции, для выхода на режим требуется 24 часа, то операторы «Эль-Джи – Калтекс» добились вывода своей установки на стационарный режим и производства продукции, отвечающей всем техническим требованиям, всего примерно через 4 часа после подачи сырья на установку.

9. ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ

Битум, являясь наиболее важным материалом в дорожном строительстве, привлекает к себе особое внимание и его качество нередко вызывает у потребителей нарекания. Безусловно, изменившиеся условия эксплуатации дорожных покрытий требуют улучшения качества битума и, как следствие, совершенствования технологии его производства. Статистический анализ показывает, что сроки службы битумных покрытий, выполняемых из битумноминеральных композиций редко превышают 6-12 лет вместо нормативных 15-20. В связи с необходимостью восстановления старых покрытий и из-за недостатка сырья и материалов чрезвычайно усложнилась проблема их ремонта. Потребность дорожно-строительных организаций в качественных битумах для этих целей удовлетворяется только на 40-65%. Учитывая то, что расход битума в битумноминеральных композициях в основном составляет 5-9% от массы наполнителя, становится ясным, что увеличение срока службы битумов и битумноминеральных материалов решает вопрос экономии как вяжущего, так и минеральных наполнителей. В этих условиях разработка путей повышения качества и долговечности битумов и материалов на их основе представляется весьма актуальной задачей, решающей проблему ресурсосбережения в народном хозяйстве.

Следует отметить, что до сих пор нет единой точки зрения на причины низкой долговечности дорожных покрытий. По мнению специалистов дорожно-строительных организаций к ним относятся, плохая адгезия битума к минеральным материалам особенно кислых пород, высокое содержание парафиновых углеводородов, относительно малый диапазон эластичности, склонность битумов к хрупкости при пониженных температурах и под воздействием возросшей интенсивности транспортного потока. С точки зрения производителей битума возможными причинами низкой долговечности дорожных покрытий могут быть недостаточно обоснованный подбор рецептур асфальтобетонных смесей, минеральных материалов, некоторые отступления от правил транспортировки битума, технологии подготовки и укладки дорожного полотна. При этом обращается внимание на то, что реализованные отечественными нефтеперерабатывающими предприятиями в странах Западной Европы (Финляндия, Италия, Германия и т.д.) партии дорожного битума получили высокую оценку у зарубежных партнеров. Это по их мнению говорит о достаточно высоком уровне используемых технологий.

Отсутствие однозначного ответа на этот ключевой вопрос обуславливает необходимость проведения исследований, направленных на совершенствование и технологии производства битумов, и технологии укладки дорожного покрытия.

Большое значение при получении битумов имеет технология его изготовления. В случае производства окисленных битумов значительное влияние на качество битумов и эффективность процесса оказывает его конструктивное оформление. В связи с этим настоящая работа посвящена проведению исследований с целью разработки конструкции более эффективных, чем существующие, колонн окисления битумов.

Битумы, их классификация, свойства и строение.

Под термином “битум” понимают жидкие, полутвердые или твердые соединения углерода и водорода с небольшим количеством кислород-, серо-, азотсодержащих веществ и металлов и значительным содержанием асфальтено-смолистых веществ, хорошо растворимых в сероуглероде, хлороформе и других органических растворителях [1]. Битумы могут быть природного происхождения или получены при переработке нефти, торфа, углей и сланцев.

В зависимости от характера применения отечественные битумы подразделяют на группы, подгруппы и марки, представленные в табл.9.1.

Битумы - один из важных продуктов переработки нефти. В промышленных объемах битумы получают из остатков перегонки нефти. Они состоят в основном из смол, масел и асфальтенов и с точки зрения физико-химической механики дисперсных систем представляют собой сложную коллоидную систему, или коллоидный раствор асфальтенов и ассоциированных с ними высокомолекулярных смол в среде, образованной маслами и низкомолекулярными смолами [2]. Асфальтены могут образовывать в зависимости от количественного соотношения со смолами и маслами или жесткий каркас, или отдельные мицеллы, адсорбирующие и удерживающие смолы. Смолы обуславливают цементирующие, связующие свойства битума и его эластичность. Масла являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы и набухают асфальтены.

Еще в 1924 году Нелленштейн [3] высказал предположение о коллоидной структуре нефтяных битумов. Он считал, что они состоят из трех компонентов: лиофобных частиц (асфальтенов), лиофильных веществ (смол), окружающих лиофобные частицы и препятствующих их слиянию, и масляной фазы, в которой они суспензированы. Значительное число исследователей разделяют эту точку зрения [4,5]. Различия во взглядах обнаруживаются при объяснении принципов построения самой структуры, а также характера и вида взаимодействия в ней. Согласно менее распространенной точке зрения [6], битумы можно рассматривать как растворы асфальтенов в мальтенах или как растворы асфальтенов и твердых смол в маслах и мягких смолах.

Таблица 9.1- Классификация битумов

Группа	Подгруппа	Марка	Стандарт
Битумы нефтяные вязкие	Дорожные	БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90, БНД-40/60,	ГОСТ 22245-76
	Строительные	БН-200/300, БН-130/200, БН-90/130, БН-60/90 БН-50/50, БН-70/30, БН-90/10, БНСК-5	ГОСТ 6617-76 ТУ 38 101397-73
	Кровельные	БНК-45/180, БНК-90/40, БНК-90/30	ГОСТ 9548-74
	Специальные	Для производства кровельных покрытий и гидроизоляции Для заливочных аккумуляторных мастик Для лакокрасочных продуктов, шинной, электротехнической и других отраслей; марки Б, В и Г Для резиновой, шинной и других отраслей; рубраксы марок А и Б Для изоляции трубопроводов марок БНИ-IV-3, БНИ-IV, БНИ-V Для гидроизоляций подземных сооружений, пролетных строений, для производства звукоизоляционных изделий - Пластбит I высшей категории, Пластбит I, Пластбит II высшей категории, Пластбит II Для получения мастики, основы для покрытий по металлу АБ-2 Для смазывания горячих шеек валков прокатных станков БНВ-1, для заливки катушек зажигания автотракторного электрооборудования БНВ-2	ГОСТ 8771-76 ГОСТ 21822-76 ГОСТ 781-68 ГОСТ 9812-74 ТУ 38 101580-75
Битумы нефтяные жидкие	Дорожные	БГ-25/40, БГ-40/70, БГ-70/130, СГ-40/70, СГ-70/130, СГ-130/200, МГ-25/40, МГ-40/70, МГ-70/130, МГ-130/200	ТУ 39-013-73 ТУ 38 101456-74
Каменноугольные дегти	Дорожные	Д-1, Д-2, Д-3, Д-4, Д-5, Д-6	ГОСТ 11955-74
	Дорожные и специальные	Для дорожных работ и обмазок фундаментов и древесины марок ДН-7, ДН-8	ГОСТ 4641-74 ТУ 6-16-1163-67
Битумы сланцевые	Дорожные и кровельные	БС-0, БС-1, БС-2, БС-3, БС-4, БС-5, БС-6	ТУ 6-08-304-74
	Дорожные и окрасочно-изоляционные	БС-I, БС-II, БС-III	ТУ 38 10941-75
Битумы сланцевые жидкие	Дорожные и кровельные	С-1, С-2, С-3, С-4, С-5, С-6	ТУ 6-08-304-74

Современное, наиболее полное, коллоидно-химическое представление о нефтяных дисперсных системах (НДС) и битумах в том числе представлено в работе З.И. Сюняева и др.[7], который первым ввел понятие «сложная структурная единица» или ССЕ.

ССЕ в НДС образуются за счет межмолекулярного взаимодействия. В основе межмолекулярного взаимодействия (ММВ) лежат Ван-дер-Ваальсовы силы, обусловленные балансом сил притяжения и отталкивания [7]. Под воздействием внешних факторов размеры ядра и адсорбционно-сольватного слоя ССЕ могут изменяться. Ядро с минимальным радиусом образует на своей поверхности сольватный слой максимальной толщины и наоборот. При изменении размеров ядра и адсорбционно-сольватного слоя происходит количественное перераспределение углеводородов между фазами, что оказывает значительное влияние на физико-химические свойства НДС.

Основным структурным элементом нефтяного битума [8,9] является асфальтеновый комплекс, состоящий из зародыша - ядра, ассоциата молекул асфальтенов и адсорбционно-сольватного слоя, образованного из наиболее лиофильных молекул смол, преимущественно спирто-бензольных, и некоторых компонентов масел. Средний эффективный диаметр этих асфальтеновых комплексов составляет 2,6 нм, образующийся мономолекулярный адсорбционный слой имеет толщину 2,3 нм, а размер агрегатов 10 нм [9].

Битумы при комнатной температуре находятся в структурированном состоянии, при повышении же температуре они плавятся и становятся подвижными. По классификации, приведенной в работе [7], дисперсные системы по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами делятся на свободнодисперсные и связнодисперсные. Некоторые исследователи [10] эти состояния называют соответственно, золь и гель. В состоянии гель дисперсные частицы связаны друг с другом в единый каркас с иммобилизованной дисперсионной средой, а в состоянии золь, дисперсные частицы битумов не взаимодействуют друг с другом и хаотически расположены в сплошной дисперсионной среде [11,12]. Кроме того, предполагается существование промежуточного состояния золь-гель, в котором дисперсные частицы, взаимодействуя между собой, образуют в отдельных областях объема не связанные друг с другом кластеры [10].

Нефтяные битумы являются дисперсными системами, основу которых составляют частицы, по своему строению сходные с многокомпонентной мицеллой. Ядро частицы состоит из относительно высокомолекулярных и потому наиболее труднорастворимых асфальтенов, а также в отдельных случаях из карбенов и карбоидов. Вокруг ядра располагаются адсорбированные низкомолекулярные асфальтены или их ассоциаты, а вокруг последних - смолы. Причем на периферии находятся наиболее растворимые вещества этого типа. Молекулы смол связаны между собой за счет полярных (обычно кислород- азот- и серусодержащих) групп.

Таким образом, дисперсные частицы битума, в отличие от мицелл типичных поверхностно-активных и коллоидных частиц не имеют резко выраженной поверхности раздела с дисперсионной средой. Вязкое масло (точнее, раствор

различных низкомолекулярных продуктов превращения углеводородов, а также парафина в масле) образует дисперсионную среду битума. Концентрация в ней частиц велика, и битум относится к концентрированным дисперсным системам. Стабилизаторами дисперсной системы служат смолы, которые не препятствуют образованию структуры, но снижают силу связи между частицами. Деформируемость периферического слоя частиц и слабые связи между ними объясняют эластичность битума и его способность растягиваться.

Большой интерес представляет вопрос: как структура и структурообразование влияют на термостойкость битумов и материалов на их основе? Содержанием и соотношением каких структур определяется прочность битумов?

Устойчивость битума, как дисперсной системы зависит от степени сродства мальтенов (сумма масел и смол) и асфальтенов, которое с определенным приближением можно расценить как разность между степенью ароматичности (отношение числа атомов углерода, входящих в ароматические структуры, к общему числу углеродных атомов в молекуле) асфальтенов и мальтенов [13]. По мнению авторов [14], скорость старения битума зависит от соотношения масел, смол и асфальтенов, а также от содержания в них ароматических фрагментов.

Опыт эксплуатации дорожных асфальтобетонных покрытий свидетельствует о том, что под влиянием низких температур и влажности в асфальтобетоне могут возникать трещины. Для увеличения срока службы дорожных покрытий необходимо создание прочных асфальтобетонных смесей.

Так как дорожные битумы всегда применяются как связующие компоненты в смеси с минеральными материалами, то прогнозирование поведения битума в рабочих условиях невозможно без учета свойств используемого минерального наполнителя. Характер и прочность связей, возникающих на границе разделения фаз между компонентами битумо-минеральной смеси, зависит от химической природы битума и минерального материала [15]. Практически все битумы содержат вещества, обладающие достаточно хорошо выраженными кислотными функциями [16], поэтому хорошая адгезия их к карбонатным породам может быть объяснена кислотно-основным взаимодействием с поверхностными атомами кальция и магния. Но, поскольку в дорожном строительстве в составе асфальтобетонных смесей используются как правило различные кислые материалы: граниты, пески речные, морские и т.д., то для обеспечения адгезионной прочности дорожных покрытий необходимо вводить дополнительно адгезионные добавки щелочной природы. Причем до настоящего времени не имеется радикального метода решения этого вопроса.

Химический состав битума безусловно влияет на его свойства, но определяющим, по-видимому, является не только количество тех или иных компонентов в системе, но и их строение и соотношение между собой. Наиболее простая зависимость прослеживается между температурой размягчения и составом битумов. В первом приближении можно считать, что температура размягчения повышается с увеличением концентрации асфальтенов в битуме. В зависимости от концентрации асфальтенов битумы могут образовывать структуры типа золь, золь-гель или гель. Для разрушения этих структур требуется разная энергия,

поэтому битумы с большим содержанием асфальтенов, имеющие структуру типа гель, характеризуются более высокой температурой размягчения [13].

Влияние состава битумов на их температуру хрупкости и пенетрацию более сложное, так как эти показатели зависят в большей степени от свойств дисперсионной среды.

В принципе, температура хрупкости битума, как и температура размягчения повышается с увеличением количества дисперсной фазы (асфальтенов), так как их жесткий каркас становится при этом более хрупким. Однако это явление можно рассматривать и с другой стороны: температура хрупкости повышается потому, что уменьшается количество дисперсионной среды и повышается температура перехода ее в твердое состояние. Иными словами, температура хрупкости характеризует момент, когда вся система теряет пластичность, становясь аморфным твердым телом.

Пенетрация, будучи по существу параметром вязкости, также характеризует изменение пластичности среды в зависимости от изменения ее количества и состава. Для повышения пенетрации и понижения температуры хрупкости при заданной температуре размягчения необходимо понизить вязкость и температуру застывания дисперсионной среды [17]. Это достигается тремя путями [13].

1. Каталитическое окисление. Чаще всего в качестве катализаторов используются хлорид железа и оксид фосфора.

2. Введение в битум различных добавок, главным образом, синтетических полимеров. Этот метод получил очень широкое распространение.

3. Компаундирование. Так называемый переокисленный битум с большим содержанием асфальтенов смешивают с гудроном, асфальтом деасфальтизации или экстрактом селективной очистки масел, т.е. продуктами, содержащими достаточно много низкомолекулярных ароматических масел с невысокой вязкостью и относительно низкой температурой застывания.

Требования к качеству битумов.

Требования, предъявляемые к битумам, особенно дорожным, весьма разнообразны. Дорожные битумы должны: а) сохранять прочность при повышенных температурах, т.е. быть теплостойкими; б) сохранять эластичность при отрицательных температурах, т.е. быть морозостойкими; в) сопротивляться сжатию, удару, разрыву под воздействием движущегося транспорта; г) обеспечивать хорошее сцепление с сухой и влажной поверхностью минеральных материалов; д) сохранять в течение длительного времени первоначальную вязкость и прочность. Строительные битумы могут быть менее эластичными, но они должны быть более твердыми.

Основные свойства нефтяных битумов, определяющие их пригодность к применению в народном хозяйстве: малое изменение пластичности при изменении температуры; высокие вязкость и цементирующая способность; стабильность и долговечность; теплостойкость (высокая температура размягчения), обеспечивающая сохранение необходимой прочности сооружений и изделий

летом; упругость, благодаря которой сохраняется достаточная пластичность и эластичность при низких температурах.

Свойства битумов зависят от компонентного состава, оптимальное содержание может быть достигнуто при определенном соотношении асфальтенов, смол и масел с необходимым содержанием ароматических углеводородов и при отсутствии значительных количеств твердых парафинов. Следовательно свойства битумов определяются природой исходной нефти и могут регулироваться подбором смеси исходного сырья, а также в процессе окислительного структурирования.

Основными эксплуатационными свойствами, определяющими качество битумов, являются [1,18]:

1. Технические свойства - проникаемость стандартной иглы (пенетрация), температура размягчения, индекс пенетрации, растяжимость (дуктильность), температура хрупкости. Это основные показатели качества битумов. Глубина проникания иглы (пенетрация) и температура размягчения характеризуют твердость битума, растяжимость - его эластичность. Более подробно они будут рассмотрены ниже;

2. Физико-химические свойства - стабильность, плотность, поверхностное натяжение;

3. Реологические свойства - дисперсность, вязкость, модуль упругости, модуль деформации. Реологические свойства битума не должны значительно изменяться при его разогреве в котлах, приготовлении и укладке смеси и в течение длительного срока службы в асфальтобетонных и других покрытиях;

4. Тепловые свойства - удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности, коэффициент объемного расширения, температура вспышки. Они определяют возможность использования битума в качестве теплоизоляционных материалов. По температуре вспышки можно судить о наличии низкокипящих фракций в сырье и в готовом битуме, а также об их взрыво- и пожароопасности в процессе производства и применения битумов;

5. Диэлектрические свойства - пробивное напряжение, удельная электропроводность, тангенс угла диэлектрических потерь. По изменению этих показателей можно контролировать адгезионные свойства битумов. С повышением диэлектрической проникаемости они, как правило, улучшаются;

6. Оптические свойства - коэффициент рефракции, светопоглощение растворов битума. Эти свойства позволяют глубже изучить групповой состав битума;

7. Отношение к растворителям и воде. По растворимости в органических растворителях судят о чистоте битума. Чем больше битум содержит продуктов растворимых в хлороформе, бензоле, тем меньше в нем примесей, ухудшающих его свойства. Водорастворимость характеризует гидрофобные свойства вяжущего и его стабильность;

8. Потеря массы битума при нагревании, изменение пенетрации и температуры размягчения битума после нагревания. Эти свойства имеют большое значение для битумов, предназначенных для длительной службы в различ-

ных сооружениях, и особенно, в дорожных покрытиях. Они характеризуют стабильность свойств во времени;

9. Адгезия и когезия. Это важнейшие показатели качества битумов как вяжущих материалов.

Дорожные покрытия должны проектироваться на определенный период эксплуатации с учетом диапазона и типа наиболее вероятных транспортных нагрузок. В последние годы резко возросла интенсивность движения транспорта, увеличились нагрузки на дорожное полотно за счет использования большегрузных автомобилей с повышенным давлением в шинах. Это приводит к быстрому разрушению асфальтобетонных покрытий, проявляющемуся в виде образования колеи, трещин и выкрашивания входящих в их состав материалов.

Во всем мире проводятся интенсивные работы по синтезу и подбору новых вяжущих материалов, способных противостоять возросшим нагрузкам, увеличить период эксплуатации дорожных покрытий и сократить расход средств и материалов на проведение ремонтных работ. Новые улучшенные битумные вяжущие должны иметь более высокие эксплуатационные характеристики, чем существующие.

Процессы, происходящие с дисперсными частицами битума и особенно асфальтобетона в определенном интервале температур окружающей среды, в котором существует вероятность эксплуатации дороги, показаны ниже (рис. 9.1).

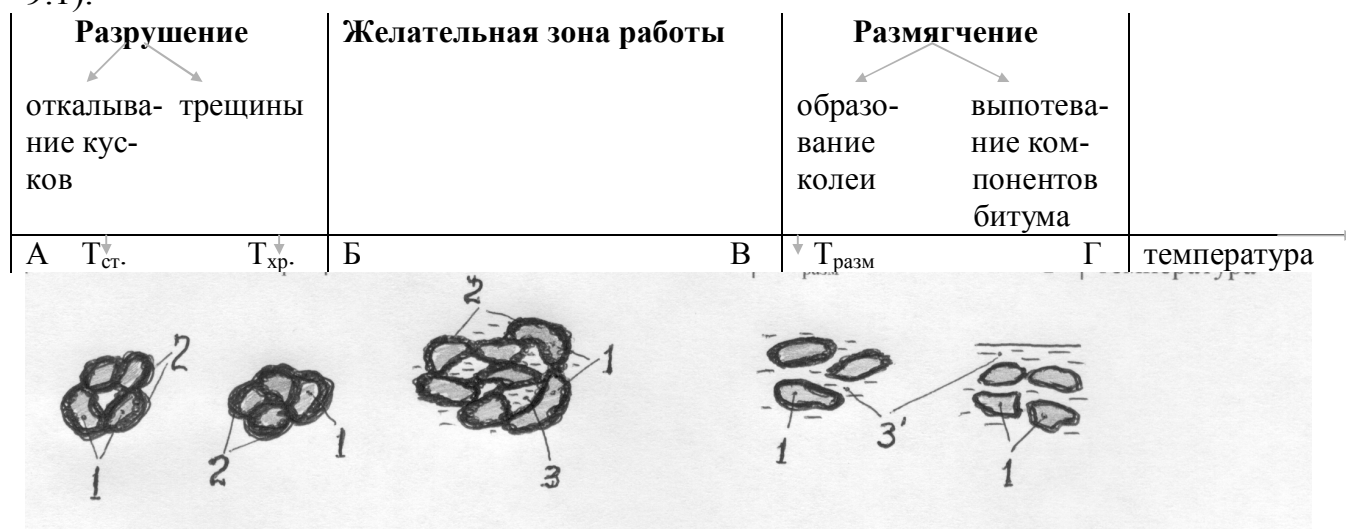


Рис 9.1 Превращения, происходящие в асфальтобетоне с битумом при изменении температуры окружающей среды. $T_{ст.}$ - температура стеклования, $T_{хр.}$ - температура хрупкости, $T_{разм}$ - температура размягчения, отрезок АВ - связанно дисперсное состояние асфальтобетона, отрезок ВГ - свободнодисперсное состояние асфальтобетона, отрезок АБ - дисперсионная среда практически полностью переходит в состав адсорбционно-сольватного слоя, отрезок БВ - между контактирующими дисперсными частицами иммобилизована дисперсионная среда.

1-твердая дисперсная фаза (минеральные материалы, смолисто-асфальтеновые вещества, углеводороды);

2 - адсорбционно-сольватная оболочка (смолисто-асфальтеновые вещества, углеводороды);

3 - иммобилизованная дисперсионная среда;

3¹ - сплошная дисперсионная среда.

Область температур, в которой желательна эксплуатация дорожного покрытия, лежит в интервале между температурами размягчения ($T_{\text{разм}}$) и хрупкости ($T_{\text{хр}}$). Она носит название интервала пластичности. В ней компоненты верхнего слоя дорожного полотна находятся в связанно-дисперсном состоянии, то есть их сложные структурные единицы (ССЕ), представляющие из себя систему минерального наполнителя с адсорбированными компонентами битума, связаны между собой через адсорбционно-сольватные оболочки. Между ССЕ может быть иммобилизовано некоторое количество дисперсионной среды, представляющей в основном масляные компоненты битума. При повышении температуры количество дисперсионной среды увеличивается, а ширина адсорбционно-сольватных оболочек уменьшается за счет обратимого перехода компонентов битума из дисперсной фазы в адсорбционно-сольватную оболочку и далее в дисперсионную среду. Упруго-эластичные свойства асфальтобетона, как и битума в этой области температур обеспечиваются гибкими связями между ССЕ, их деформацией под действием нагрузки и после ее снятия восстановлением прежней формы. Этому способствуют относительно широкие адсорбционно-сольватные оболочки вокруг дисперсных частиц и наличие определенного количества дисперсионной среды. При превышении $T_{\text{разм}}$ дисперсная система переходит в свободно-дисперсное состояние, то есть ССЕ перестают быть связанными между собой в сплошной каркас. При этом жидкая дисперсионная среда под действием даже небольших нагрузок будет выдавливаться из покрытия, прилипать к колесам транспортных средств, а на самой дороге появится колея. Здесь можно говорить о том, что в асфальтобетоне произошли хоть и незначительные, но все же необратимые изменения.

Снижение температуры сопровождается переходом все большего количества компонентов битума из дисперсионной среды в адсорбционно-сольватную оболочку и затем в твердую дисперсную фазу. При температуре, определенной для каждой битумсодержащей системы, вся дисперсионная среда переходит в адсорбционно-сольватную оболочку. Это сопровождается некоторой деформацией ССЕ и образованием достаточно жестких, напряженных связей между ними. При этом пропадают эластичные свойства и материал трескается при механической нагрузке. Если температура окружающей среды опускается еще ниже, то наблюдается переход всего адсорбционно-сольватного слоя ССЕ в твердое состояние, то есть в дисперсную фазу, и перекристаллизация компонентов битума. Этот момент называется температурой стеклования ($T_{\text{ст}}$). Такое состояние характеризуется тем, что битумсодержащее вещество растрескивается при приложении к нему любой, даже незначительной нагрузки.

В связи с вышеизложенным, очевидным является следующее. Для удовлетворительной эксплуатации дорожного полотна необходимо его изготавливать с использованием битума, имеющего как можно более широкий интервал

пластичности, то есть повышенную температуру размягчения и пониженную температуру хрупкости. Причем, желательной для битумов является не только более низкая температура хрупкости, но и более низкая температура стеклования.

В дорожных покрытиях битум выполняет как роль вяжущего, так и гидроизолирующего материала. Он должен связывать и удерживать частицы минерального наполнителя, а также не терять свои свойства в процессе эксплуатации (например, под действием атмосферной влаги, осадков, колебаний температуры), обеспечивать сопротивление покрытия воздействию многократно повторяющихся нагрузок в широком интервале температур (от -25 до $+60$ °C), распределять напряжения в покрытии таким образом, чтобы имели место только упругие деформации. В связи с этим можно ввести условное понятие «идеальный» битум. Он должен обладать следующими свойствами.

1. Полная совместимость с выбранным минеральным наполнителем и высокая адгезия к нему.

2. Температура хрупкости и стеклования для умеренных широт на уровне соответственно ниже -20 и -45 °C.

3. Температура размягчения выше $70-80$ °C.

4. Высокая прочность и эластичность, не зависящие в рабочем интервале от температуры (рис. 9.2). То есть, «идеальный» битум сохраняет свою консистенцию постоянной вплоть до температуры размягчения. В то же время, при более высоких температурах вязкость битума должна резко падать, достигая значения менее 200 мм²/с (сСт) при $150-180$ °C. Это необходимо для обеспечения приемлемых условий получения горячей асфальтобетонной смеси.

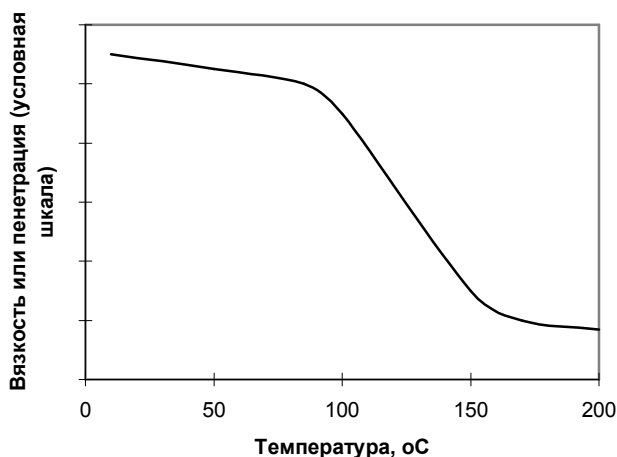


Рис. 9.2 Влияние температуры на поведение пенетрации и вязкости «идеального» битума.

1 - область рабочих температур дорожного покрытия;

2 - область температур приготовления асфальтобетонной смеси.

5. Прочностные свойства и консистенция не зависят от продолжительности нагрузки (рис. 9.3). При очень малой продолжительности (до 10^{-3} сек) его

поведение должно обеспечивать высокую эластичность, а при большой (до 10^8 - 10^{10} сек) - сопротивление деформациям для предотвращения образования колеи и вмятин в дорожном полотне.

6.Высокая устойчивость к старению.

7.Высокая устойчивость к воздействию воды и нефтепродуктов.

8.Низкая стоимость.

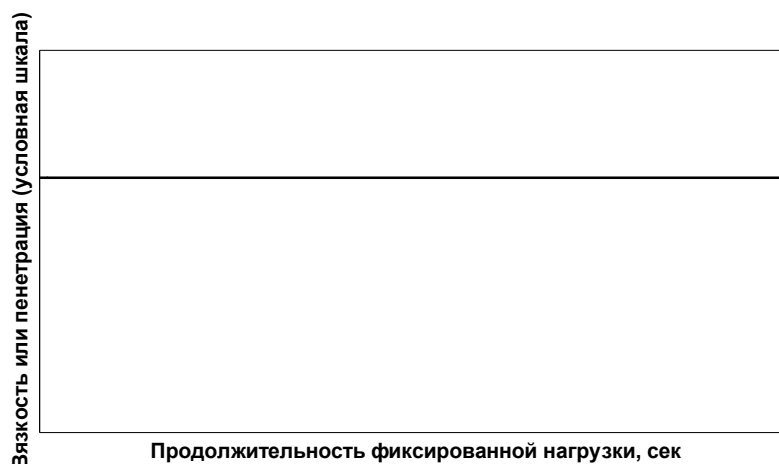


Рис 9.3 Зависимость пенетрации и вязкости «идеального» битума от продолжительности фиксированной нагрузки.

Работоспособность битумного вяжущего в составе асфальтобетона при периодическом воздействии напряжений сдвига, сжатия и перепада температуры во многом зависит от пластичности и растяжимости дорожного битума. Это обусловило целесообразность маркировки дорожных битумов в нашей стране и за рубежом по пенетрации (глубине проникания иглы) [19] и обязательное нормирование нижнего предела растяжимости. В связи со сложным строением битума и неоднозначными представлениями специалистов об «идеальном» и реальном битуме, не всегда ясны требования к его показателям качества. Поэтому для разных стран они несколько отличаются, что видно из сравнения данных, приведенных в таблицах 9.2-9.6.

В последние годы прослеживается очень четкая тенденция по унификации требований, предъявляемых к основным продуктам, производимым в Европе. Поэтому Европейский Союз поручил Европейской организации по стандартизации (CEN) гармонизировать национальные стандарты всей промышленной продукции, включая битумные материалы. В организацию CEN входят национальные организации по стандартизации большинства стран Европы. Каждая из них имеет свои собственные стандарты по битумным материалам, однако сегодняшняя задача - это создание единых для всех стран норм, в то же время учитывающих особые условия в каждой из них (климат, интенсивность дорожного движения и типичную для страны практику дорожного строительства).

Таблица 9.2 - Требования к качеству дорожных битумов, предъявляемые в Германии

Показатели	Марка битума					Метод определения
	В 200	В 80	В 65	В 45	В 25	
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	160-210	70-100	50-70	35-50	20-30	ASTM D 5
Температура размягчения по КИШ, °С	37-34	44-49	49-54	54-59	59-67	ASTM D 36
Температура хрупкости, °С, не выше	-15	-10	-8	-6	-2	DIN 52012
Растяжимость при 25 °С, см, не менее	100	100	100	40	15	ASTM D 113
Зольность, % мас., не более	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Содержание парафинов, % мас., не более	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
Температура вспышки, °С, не менее	220	240	250	260	280	ASTM D 93
Относительная плотность при 25 °С,	1,01-1,04	1,01-1,04	1,02-1,05	1,02-1,06	1,03-1,06	
Изменение свойств после прогрева при 163 °С в течение 5 часов						
Потеря массы, % мас., не более	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	ASTM D 1754
Изменение температуры размягчения, °С, не более	10	10	10	10	8	ASTM D 36
Температура хрупкости, °С, не выше	-10	-8	-6	-5	0	DIN 52012
Изменение пенетрации при 25 °С, %, не более	60	60	60	60	50	ASTM D 5
Растяжимость при 25 °С, см, не менее	50	50	50	15	5	ASTM D 113

Таблица 9.3 - Требования к качеству дорожных битумов, предъявляемые в Финляндии

Показатели	Марка битума					Метод определения
	BIT 200	BIT 120	BIT 80	BIT 65	BIT 45	
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	145-210	100-145	70-100	50-70	35-50	ASTM D 5
Температура размягчения по КИШ, °С, не менее	40	44	48	52	56	ASTM D 36
Динамическая вязкость при 60 °С, Па*с, не менее	25	40	80	160	230	ASTM D 2171
Кинематическая вязкость при 135 °С, мм ² /с, не менее	135	170	225	280	340	ASTM D 2170
Растворимость в толуоле, % мас., не менее	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	ASTM D 2042
Температура вспышки, °С, не менее	200	200	200	230	230	ASTM D 93
Изменение свойств после прогрева при 163 °С в течение 5 часов						
Потеря массы, % мас., не более	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	ASTM D 1754
Динамическая вязкость при 60 °С, Па*с, не более	350	500	800	1300	2000	ASTM D 2171
Температура хрупкости, °С, не выше	-15	-12	-10	-8	-5	DIN 52012
Остаточная пенетрация при 25 °С, %, не менее	60	65	65	70	75	ASTM D 5
Растяжимость при 25 °С, см, не менее	100	75	50	25	15	ASTM D 113

Работа по составлению новых нормативов началась в 1991 году и теперь уже завершена. Ее основной целью являлось установление для битумов требований, отражающих их функциональные свойства, и отмена показателей, связанных с их химическим составом и различными способами получения [20].

Таблица 9.4 - Требования к качеству дорожных битумов, предъявляемые в Литве

Показатели	Марка битума					Метод определения
	В 160/220	В 100/150	В 70/10 0	В 50/70	В 35/50	
Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	160-220	100-150	70-100	50-70	35-50	LST 1362.4:1995
Температура размягчения по КИШ, °С	35-43	39-47	43-51	46-54	50-58	LST 1362.5:1995
Температура хрупкости, °С, не выше	-15	-12	-10	-8	-5	LST 1362.6:1995
Динамическая вязкость при 60 °С, Па*с, не менее	30	55	90	145	225	DIN 51550
Кинематическая вязкость при 135 °С, мм ² /с, не менее	135	175	230	295	370	DIN 51366
Растворимость в толуоле, % мас., не менее	99	99	99	99	99	DIN 52014
Температура вспышки, °С, не менее	220	230	230	230	240	LST 1362.24:1997
Плотность при 25 °С, г/см ³ , не менее	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	LST 1362.4:1995
Изменение свойств после прогрева при 163 °С в течение 5 часов						
Потеря массы, % мас., не более	1,0	0,8	0,8	0,5	0,5	LST 1362.8:1995
Изменение температуры размягчения, °С, не более	11	10	9	9	9	LST 1362.8:1995 LST 1362.5:1995
Остаточная пенетрация при 25 °С, %, не менее	37	43	46	50	53	LST 1362.8:1995 LST 1362.4:1995
Рстяжимость при 25 °С, см, не менее	100	75	50	25	15	LST 1362.8:1995 LST 1362.7:1995

Таблица 9.5 - Требования к качеству дорожных битумов, предъявляемые в Республике Беларусь

Показатели	Марка битума					Метод определения
	БД 200/300	БД 130/200	БД 90/130	БД 60/90	БД 40/60	
Пенетрация, 0,1 мм при 25 °С	201- 300	131- 200	91-130	61-90	40-60	ГОСТ 11501
при 0 °С, не менее	45	35	28	20	13	
Температура раз- мягчения по КИШ, °С, не менее	35	40	43	47	51	ГОСТ 11506
Температура хрупкости, °С, не выше	-20	-18	-17	-15	-12	ГОСТ 11507
Растяжимость, см, не менее						ГОСТ 11505
- при 25 °С	-	70	65	55	45	
- при 0 °С	10,0	6,0	4,0	3,5	-	
Содержание пара- финов, % мас., не более	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	ГОСТ 17789 или ГОСТ 28987 СТБ 1062-97
Коэффициент сцеп- ления битума с гранитным щеб- нем при 20 °С, не менее	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
Температура вспышки, °С, не менее	220	230	235	240	240	ГОСТ 12.1.044
Изменение свойств после прогрева при 163 оС в течение 5 часов						
Потеря массы, % мас., не более	1,0	1,0	0,5	0,5	0,2	ГОСТ 18180
Изменение темпе- ратуры размягче- ния, °С, не более	7	6	5	5	5	ГОСТ 11506
Изменение пенет- рации при 25 °С, %, не более	50	40	40	40	40	ГОСТ 11501

Согласно нормативу CEN (таблица 9.7) марки битумов обозначаются как и прежде по интервалу пенетрации при 25°С или средней вязкости (для жидких битумов).

Таблица 9.6 - Требования к качеству вязких дорожных битумов, предъявляемые в России

Показатели	Марка битума									Метод определе- ния
	БНД 200/ 300	БНД 130/ 200	БНД 90/ 130	БНД 60/ 90	БНД 40/ 60	БН 200/ 300	БН 130/ 200	БН 90/ 130	БН 60/ 90	
Пенетрация, 0,1 мм при 25 °С при 0 °С, не менее	201 - 300 45	131- 200 35	91- 130 28	61- 90 20	40- 60 13	201 300 24	131 200 18	91- 130 15	60- 90 10	ГОСТ 11501
Температура размягчения по КИШ, °С, не менее	35	40	43	47	51	33	38	41	45	ГОСТ 11506
Температура хрупкости, °С, не выше	-20	-18	-17	-15	-12	-14	-12	-10	-6	ГОСТ 11507
Растяжимость, см, не менее										ГОСТ 11505
- при 25 °С	-	70	65	55	45	-	80	80	70	
- при 0 °С	10,0	6,0	4,0	3,5	-	-	-	-	-	
Температура вспышки, °С, не менее	220	220	230	230	230	220	230	240	240	ГОСТ 12.1.044
Индекс пенет- рации	От -1,0 до +1,0					От - 1,5 до +1,0				
Изменение свойств после прогрева при 163 °С в течение 5 часов										
Изменение температуры размягчения, °С, не более	7	6	5	5	5	8	7	6	6	ГОСТ 11506
Изменение пе- нетрации при 25 °С, %, не более	50	40	40	40	40	-	-	-	-	ГОСТ 11501

Таблица 9.7 - Общеввропейские требования к качеству дорожных битумов, глубина проникания 20 ... 330 0,1 мм

Марка битума	20/ 30	30/ 45	35/50	40/ 60	50/ 70	70/ 100	100 / 150	160 / 220	250 / 330
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Обязательные показатели									
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	20-30	30-45	35-50	40-60	50-70	70-100	100-150	160-220	250-330
Температура размягчения, °C	55-63	52-60	50-58	48-56	46-54	43-51	39-47	35-43	30-38
Испытание с нагревом в тонком слое									
- изменение массы, %, не более.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	1,0	1,0
- остаточная пенетрация, %, не менее.	55	53	53	50	50	46	43	37	35
- температура размягчения, °C, не менее	57	54	52	49	48	45	41	37	32
Температура вспышки, °C, не менее	240	240	240	230	230	230	230	220	220
Растворимость, % не менее	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
Факультативные показатели									
Содержание парафина									
- DIN-метод, % не более	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
- AFNOR-метод, %, не более	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Динамическая вязкость при 60°C, Па*с, не менее	440	260	225	175	145	90	55	30	18
Кинематическая вязкость при 135°C, мм²/с, не менее.	530	100	370	325	295	230	175	135	100
Температура хрупкости, °C, не выше		-5	-5	-7	-8	-10	-12	-15	-16
Испытание с нагревом в тонком слое									
1.повышение температуры размягчения, °C не более	8	8	8	9	9	9	10	11	11
2.повышение температуры размягчения, °C, не более.	10	11	11	11	11	11	12	12	12
температура хрупкости, °C, не выше		-5	-5	-7	-8	-10	-12	-15	-16
3.повышение температуры размягчения, °C, не более	10	11	11	11	11	11	12	12	12
индекс пенетрации					- 1,5... +0,7				

Продолжение таблицы 9.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
4.повышение температуры размягчения, °С, не более индекс пенетрации	10	11	11	11	11	11	12	12	12
температура хрупкости, °С, не выше		-5	-5	-7	-	-10	-12	-15	-16

Марки битумов выбраны таким образом, чтобы представлять всю гамму используемых в Европе типичных сортов битума. Самая твердая марка имеет значение пенетрации 20 0,1 мм, поскольку более твердые продукты в дорожном строительстве используются крайне редко. В норматив включены также две специальные марки 30/45 и 40/60, которые пересекаются с базовой серией.

В соответствии с вышеназванными нормативами обязательными контролируемыми показателями качества являются пенетрация при 25 °С, температура размягчения, температура вспышки, растворимость в толуоле и испытание с нагревом в тонком слое. Испытания на пенетрацию служат для классификации битумов, характеризуют твердость битума и помогают вычислить жесткость битума при различных нагрузках. Температура размягчения используется для описания стойкости битума к деформации, и вместе с пенетрацией характеризует его термочувствительность. Для описания твердения битума при изготовлении асфальтовой смеси можно использовать три различных метода испытаний: RTFOT (испытание с нагревом в тонком слое при обновлении поверхности), TFOT (испытание с нагревом в тонком слое) или RFT (испытание с нагревом во вращающейся колбе и с подачей воздуха, используемое в Германии). Сходимость испытаний чрезвычайно хорошая, и с их помощью можно получить одинаковые результаты, хотя в противоречащих случаях приоритет отдается методу RTFOT.

С помощью норматива изменения массы при испытании с нагревом в тонком слое стремятся предотвратить применение битумов, содержащих слишком много легких фракций. Одновременно это также является показателем безопасности труда, поскольку ограничивает количество паров, исходящих от горячего битума, и защищает таким образом работающих на асфальтобетонном заводе и укладке асфальта от вредных воздействий.

Склонность битума к затвердению ограничивается минимальным требованием к показателю остаточной глубины проникания после прогрева в тонкой пленке. Чрезмерное затвердение битума при изготовлении асфальта может привести к хрупкому асфальтовому покрытию.

Нормирование температуры размягчения после испытания с нагревом в тонком слое определяет минимальное требование к деформационной стойкости битума.

Определение температуры вспышки является испытанием на безопасность, направленным на обеспечение условий перевозки и хранения битума.

Испытание проводится в открытом сосуде, что является общепринятой практикой в большинстве европейских стран, однако сейчас решается вопрос о возможности замены этого метода на определение в закрытом сосуде.

Определение растворимости служит испытанием битума на чистоту, гарантирующим, что битум не содержит кокса или других посторонних веществ.

Кроме обязательных испытаний предусмотрены и факультативные, которые могут включаться отдельными странами в перечень необходимых и быть обязательными для исполнения в этой стране.

Испытание на содержание парафинов, характеризующее химический состав битумов, но не определяющее никаких его функциональных свойств, не было одобрено всеми странами, что привело к компромиссу, состоящему в том, что требование является факультативным и временным и будет отменено в следующем нормативе.

Динамическая вязкость при 60°C является в северных странах критерием деформации битума вместо температуры размягчения. Испытание определяет фундаментальное свойство вещества, а не эмпирическую характеристику, какой является температура размягчения, при этом корреляция вязкости с деформационной стойкостью асфальта также немного лучше, чем при использовании показателя температуры размягчения. Однако определение вязкости практически не использовалось в центрально- и южно-европейских странах, поэтому температура размягчения стала обязательным требованием, а испытание на вязкость при 60°C было принято как факультативное.

Кинематическая вязкость при 135°C характеризует перекачиваемость битума и смешиваемость с минеральным материалом, а вместе с динамической вязкостью при 60°C и глубиной проникания она характеризует также термочувствительность битума.

Температура хрупкости по Фраасу характеризует термостойкость битума при отрицательных температурах. Поскольку в южно-европейских странах такое испытание не является актуальным, этот показатель отнесен к факультативным.

Для контроля твердения битума существует и другая возможность, имеющая в основе тот же метод испытания при нагреве в тонком слое. В качестве оценочных параметров был предложен выбор из четырех вариантов (см. табл. 1.6). В каждом нормируется изменение температуры размягчения после прогрева. Кроме того, в трех вариантах нормируется значение температуры хрупкости и в двух из этих вариантов дополнительно - индекс пенетрации битума.

Включение в норматив индекса пенетрации подверглось долгому обсуждению, но в конце концов он не был включен прямо, а лишь косвенно через требования к пенетрации и температуре размягчения. Причиной этого явилось то, что определение индекса пенетрации не дает практических преимуществ над включенными в качестве нормативов пенетрации и температуры размягчения. Кроме того, индекс пенетрации сам по себе не гарантирует качества битума.

ма, в то время как нормативы пенетрации и температуры размягчения установлены таким образом, что они характеризуют термочувствительность битума.

Испытание на растяжимость битума не было включено в норматив, поскольку в своей теперешней форме оно вряд ли может быть отнесено к функциональным испытаниям, так как у всех основных марок растяжимость превышает 100 см.

Испытание на сцепление не рассматривалось как не относящееся к собственно битумным нормам, а прежде всего как испытание асфальтовой смеси, поскольку результат испытаний на сцепление по мнению зарубежных специалистов [20] больше зависит от каменного компонента, чем от свойства вяжущего.

Факультативным является испытание для определения температуры хрупкости.

Не смотря на то, что ни в Республике Беларусь, ни в России новые общеевропейские нормативы пока не утверждены, производители дорожных битумов должны их знать и в определенной степени ориентироваться на них. Кроме того, при поставках своей продукции в европейские страны они будут вынуждены проводить испытания по принятым у них нормативам.

Способы получения нефтяных битумов.

Различают три основных способа производства нефтяных битумов.

1. Концентрирование нефтяных остатков путем перегонки их в вакууме в присутствии водяного пара или инертного газа (при переработке сверхтяжелых асфальтосмолистых нефтей остаточные битумы могут быть получены атмосферной перегонкой). В некоторых странах к остаточным битумам относят и асфальт процесса деасфальтизации гудрона. В других странах его выделяют в отдельный способ - получение осажденных битумов.

2. Окисление кислородом воздуха различных нефтяных остатков (мазатов, гудронов, полугудронов, асфальтов деасфальтизации, экстрактов селективной очистки масел, крекинг- остатков или их смесей) при температуре 180 - 300° С .

3. Компаундирование (смешение) различных нефтяных остатков с дистиллятами и с окисленными или остаточными битумами и др.

Кроме того, возможны и сочетания указанных выше способов.

Для производства нефтяных битумов используют процессы вакуумной перегонки, окисления и деасфальтизации. Сырьем вакуумной перегонки обычно является мазут; для окисления и деасфальтизации применяют гудрон. Товарные битумы получают как непосредственный продукт того или иного процесса либо компаундированием продуктов разных процессов, либо одного и того же процесса. Качество готовых битумов зависит в первую очередь от качества сырья, а для окисленных битумов еще и от температуры, продолжительности окисления и расхода воздуха.

Наилучшим сырьем для производства битума служат остаточные продукты переработки тяжелых смолисто-асфальтеновых нефтей: гудроны, крекинг - остатки, асфальты и экстракты очистки масел. Чем больше содержание смолисто-

асфальтовых компонентов в нефти, чем выше отношение асфальтены : смолы и чем меньше содержание твердых парафинов, тем выше качество получаемых битумов и проще технология их производства. Высокое содержание парафина в нефтях отрицательно сказывается на важнейших эксплуатационных показателях битумов: прочность и прилипаемости к минеральным покрытиям. Нефти, из которых получают битумы, должны быть хорошо обессолены.

Остаточные битумы наиболее широкое использование находят в зарубежной практике. Так, во Франции 85% производимых битумов составляют остаточные [21]. Характерными признаками остаточных битумов в отличие от окисленных являются: относительно высокая плотность, высокие твердость и сопротивление разрыву, чувствительность к изменению температуры. Погодостойкие остаточные битумы получают из высокосмолистых (асфальтовых) нефтей.

Для получения остаточных битумов пригодны лишь определенные сорта нефтей - нафтенowego и нафтенoароматического основания, т.е. тяжелые с малым содержанием парафинов.

Производство остаточных битумов основывается на атмосферно - вакуумной перегонке отборных нефтей. Битум отводится как товарный продукт снизу вакуумной колонны АВТ. В ряде случаев на АВТ имеется дополнительная вакуумная колонна специально для получения битума, в которой поддерживается остаточное давление от 3 до 10 мм. рт. ст. Основные параметры перегонки: температура, глубина вакуума и расход водяного пара. Обычно поддерживается температура 400 - 420°C, остаточное давление 30 - 70 мм. рт. ст. (параметры процесса определяет природа сырья). Сырье парафинового основания перегоняют при остаточном давлении ниже 10 мм. рт. ст., но при этом битум обедняется маслами [22]. Регулируя режим процесса отбора можно получать остаточные битумы с различной пенетрацией.

Острый дефицит нефтебитумов в народном хозяйстве обуславливает целесообразность освоения и использования тяжелых высокосмолистых нефтей для производства битумов.

Осажденные битумы (асфальты) получают в процессе деасфальтизации гудрона. За рубежом, например в США, Финляндии, эксплуатируются установки по деасфальтизации сырья, специализированные на производстве битумов или сырья для получения окисленных битумов. Режим деасфальтизации (температурный градиент в экстракционной колонне, соотношение пропан/сырье) регулируют в зависимости от требуемого качества битума. В таком процессе деасфальтизат (сырье для каталитического крекинга, гидрокрекинга) является уже побочным продуктом. Обычно для процесса используют нефти парафинового или смешанного основания, непригодные для непосредственного производства битумов. Процесс позволяет расширить сырьевые ресурсы битумного производства.

Битумы из асфальта деасфальтизации содержат меньше парафинонафтенowych соединений и больше смол и асфальтенов, что обуславливает их меньшие пенетрацию, интервал пластичности и большие растяжимость, температуру

хрупкости и когезию по сравнению с битумами той же температуры размягчения, полученными окислением гудрона той же нефти.

На территории бывшего СССР нет ни одной установки деасфальтизации, работающей целенаправленно на производство битумов. Действующие установки пропановой деасфальтизации предназначены для производства остаточных масел. При этом качество асфальта не регламентируется и не контролируется.

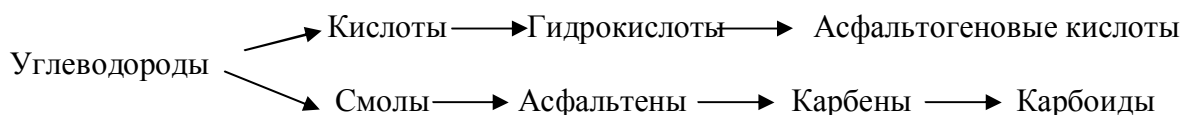
Асфальты деасфальтизации могут быть переработаны в битумы: окислением; компаундированием с прямогонным гудроном; окислением в смеси с прямогонным гудроном; окислением асфальта до температуры размягчения порядка 100°C с последующим разжижением его гудроном или экстрактом селективной очистки масел.

Несмотря на то, что за рубежом используют специальные сорта тяжелой нефти, глубокая вакуумная перегонка часто не обеспечивает необходимых качественных показателей битума. Для повышения вязкости или температурной чувствительности вакуумных остатков используют процесс окисления, позволяющий получать продукт требуемого качества из сырья широкого ассортимента. Окисленные битумы по сравнению с остаточными имеют при одинаковой пенетрации более высокие температуры размягчения и вязкость.

Широкое развитие вторичных процессов и использование их остатков в качестве сырья для производства битумов является предпосылкой для развития процессов окисления в промышленном производстве битумов.

Процесс окисления сырья при получении битумов протекает по радикально - цепному механизму. Кислород при взаимодействии с органическим соединением отщепляет водород или внедряется в молекулу, или то и другое одновременно. При этом происходит образование свободных радикалов и гидроперекисей в качестве промежуточных продуктов. Возникает цепная реакция. Обрыв цепей происходит в результате рекомбинации радикалов.

Одновременно протекает множество реакций: окислительное дегидрирование, деалкилирование, окислительная полимеризация, поликонденсация, крекинг с последующим уплотнением его продуктов. Наиболее реакционноспособными являются нефтяные углеводороды (масла), в процессе окисления они превращаются в основном в двух направлениях:



Образование в процессе окисления смол и асфальтенов в значительной мере определяет свойства полученного битума. В зависимости от природы и консистенции сырья меняется качество окисленного битума.

Окисленные битумы лучших сортов получают из остатков высокосмолистых малопарафинистых нефтей, главным образом из гудрона.

Основными факторами, влияющими на процесс окисления гудрона являются: природа сырья - нефти, исходная температура размягчения гудрона, содер-

жание в нем масел, парафиновых и нафтеновых соединений, асфальтенов, температура, расход воздуха, продолжительность окисления, а также давление и уровень жидкости в реакторе.

Температура процесса. Чем выше температура окисления, тем быстрее протекает процесс. Но при слишком высокой температуре ускоряются реакции образования карбенов и карбоидов. Остатки, полученные из высокосмолистых асфальтовых и смешанных нефтей, окисляют при 250 - 280°C, остатки парафинистых нефтей - при 270 - 290°C. В зависимости от природы сырья и требуемых свойств битумов следует подбирать соответствующую температуру окисления; для большинства видов сырья с учетом экономической целесообразности она близка к 250°C [1].

Давление. Повышение давления в зоне реакции способствует интенсификации процесса окисления и улучшению качества окисленных битумов. Дорожные битумы в реакторе колонного типа нецелесообразно получать при давлении выше 0,4 МПа вследствие резкого понижения растяжимости битумов. Окисление под давлением позволяет использовать сырье с малым содержанием масел и получать при этом битумы, обладающие достаточно высокими растяжимостью, пенетрацией и интервалом пластичности.

Расход воздуха. Расход воздуха, степень его диспергирования и распределения по сечению окислительной колонны существенно влияют на интенсивность процесса и свойства битумов. С повышением расхода воздуха на 1 т сырья до определенного значения (1,4 м³/мин) эффективность процесса повышается, затем при дальнейшем увеличении ухудшается степень использования кислорода воздуха и снижается эффективность; теплостойкость окисленных битумов при этом повышается.

Процесс окисления остаточных фракций нефти воздухом в промышленной практике осуществляется в аппаратах разного типа: кубах периодического действия, трубчатых змеевиковых реакторах и пустотелых колоннах непрерывного действия.

Окисление в кубе - пустотелом цилиндрическом аппарате с небольшой величиной отношения высоты рабочей зоны к диаметру (обычно около 1,5) - осуществляют на старых установках или при производстве малотоннажных сортов битума. Этот метод используется и за рубежом.

Окисление в трубчатом реакторе - реакторе с вертикальным расположением труб - происходит в турбулентном потоке воздуха. Движение воздуха и окисляемого сырья - прямоточное. Прореагировавшая газожидкостная смесь поступает из реактора в испаритель, где разделяется на газы и жидкость. Газы уходят с верха испарителя на обезвреживание, а жидкая фаза - битум - из нижней части испарителя откачивается в парк.

Окисление в колонных аппаратах. В последние годы широко применяются полые окислительные колонны в качестве реакторов непрерывнодействующих битумных установок. Непрерывнодействующая окислительная колонна (рис. 1.4) характеризуется высокой производительностью, простым конструктивным оформлением, она легко управляема в процессе эксплуатации. Наличие на ус-

тановке нескольких одинаковых колонн обеспечивает гибкость в работе, что весьма важно при широком ассортименте вырабатываемых битумов и сезонных его колебаниях. Достоинствами процесса окисления в аппаратах колонного типа являются также возможность стабилизации теплового режима окисления за счет изменения температуры сырья, поступающего в колонны, применение компрессоров низкого давления и возможность широкой степени автоматизации.

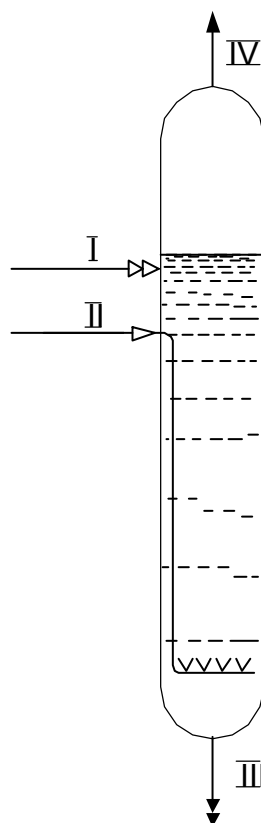


Рис. 9.4 Пустотелая окислительная колонна
I - воздух, II - сырье, III - битум, IV - газы окисления.

В колонне поддерживают определенный уровень окисляемого жидкофазного материала. Воздух на окисление подают в нижнюю часть колонны через маточник. Обычно сырье подают под уровень раздела фаз, а битум откачивают снизу колонны, при этом твердые осадки в колонне не накапливаются. Однако колонна обладает рядом существенных недостатков и основной из них - невысокая степень использования кислорода воздуха при получении строительных и высокоплавких битумов. Это происходит по причине того, что она работает в режиме близком к идеальному перемешиванию. Окислению при этом подвергается не только и не столько «свежее» сырье, но и уже окисленные компоненты. Кроме того к недостаткам пустотелых колонн следует отнести:

- Сложность управления, вследствие многофакторности процесса;
- достаточно высокие затраты топливно-энергетических ресурсов;

- значительные колебания в качестве получаемой продукции, из-за нестабильности состава сырья и условий его окисления в различных точках колонны;
- отсутствие в колонне устройств для дополнительного диспергирования смеси нефтяного остатка и пузырьков воздуха и т.д.

Кроме того, противоточные движения в аппарате нагревающегося сырья (сверху вниз) и горячего окисляемого продукта (снизу вверх) создают сложное и временами меняющееся распределение температур по продольному и поперечному сечениям внутри колонны. Это в свою очередь препятствует оптимизации температурного режима окисления и способствует оттеснению пузырьков воздуха к середине колонны.

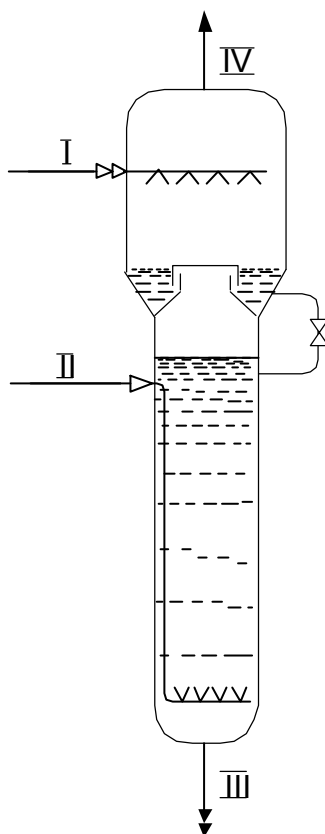


Рис. 9.5 Окислительная колонна с квенчинг-секцией (обозначения как на рис. 9.4).

Грудников И.Б. и Фрязинов В.В. предложили проводить окисление в колонне с квенчинг - секцией, в которой возможно поддержание оптимально высоких температур в зоне реакции колонны, обеспечивающих высокую степень использования кислорода воздуха, и оптимально низких температур в зоне сепарации, при которых не происходит закоксовывания стенок этой зоны [16]. Сущность предложения (рис. 9.5) заключается в конструктивном разделении зон реакции и сепарации, а также в охлаждении сырьем реакционной газожидкостной смеси, выходящей из зоны реакции в зону сепарации; при этом сырье попадает вначале в зону сепарации, только оттуда вместе с рециркулятом направляется в зону реакции.

Колонна с квенчинг-секцией может быть построена на установке как новая, а может быть получена путем модернизации имеющихся пустотелых колонн (рис. 9.6) [23].

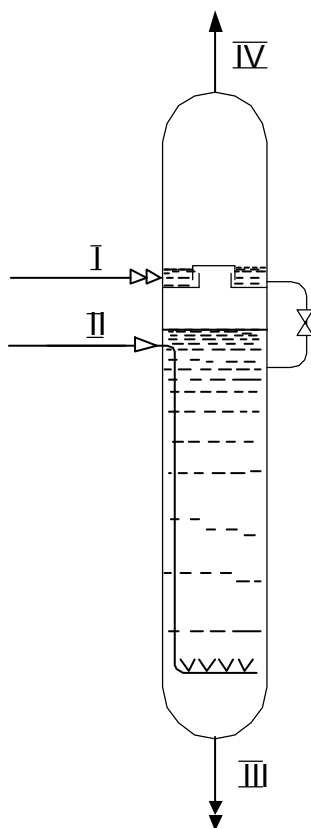


Рис. 9.6 Реконструированная пустотелая окислительная колонна под колонну с квенчинг-секцией (обозначения как на рис. 9.4).

Несмотря на значительно большую эффективность работы, по сравнению с пустотелыми колоннами окисления нефтяных остатков, колонны с квенчинг секцией все же имеют правда менее выраженные, но те же недостатки, что и первые. В связи с этим, продолжают попытки создания соответствующего оборудования, позволяющего уйти от режима взаимного перемешивания сырья и продуктов к режиму окисления близком к более эффективному идеальному вытеснению. Это возможно осуществить путем установки внутреннего стакана в окислительной колонне (рис. 9.7, 9.8) [24]. Кроме того, интенсивность окисления существенно увеличивается при использовании в колонне мешалок и тарелок (рис 9.9, 9.10)

Опыт работы ряда зарубежных НПЗ свидетельствует о недостаточно надежной работе окислительных колонн с мешалками при получении битумов. Единственная реализованная в настоящее время такая технология принадлежит фирме Пернер (Австрия) [25].

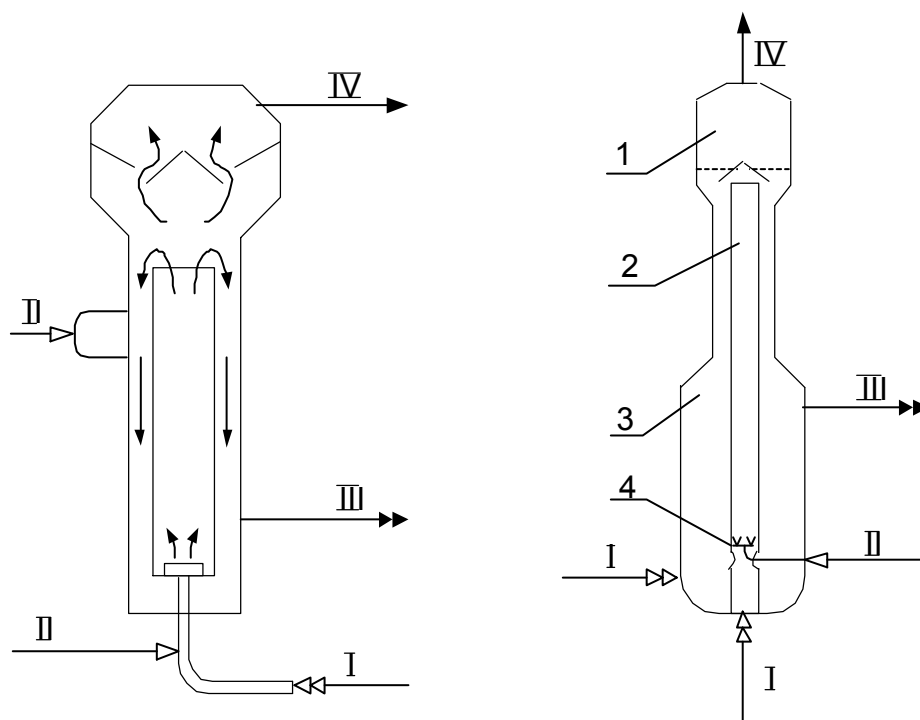


Рис. 9.7 Окислительная колонна с внутренним стаканом (обозначения как на рис. 9.4).

Рис. 9.8 Окислительная колонна с совмещенным пенным режимом

1- паровое пространство, 2 -стояк с пенным режимом перемещения окисляемого сырья, зона жидкофазного состояния окисленного продукта, зона эжекции (остальные обозначения как на рис. 9.4).

Принципиальная схема устройства окислительной колонны, используемой в технологии фирмы Пернер представлена на рисунке 9.11. По заверению специалистов она отличается хорошей работоспособностью. Ее отличительной особенностью является не только наличие перемешивающего устройства, но и внутреннего стакана. Таким образом, несмотря на большое количество работ в области усовершенствования аппаратного оформления процесса получения окисленных битумов, работы в этом направлении продолжают.

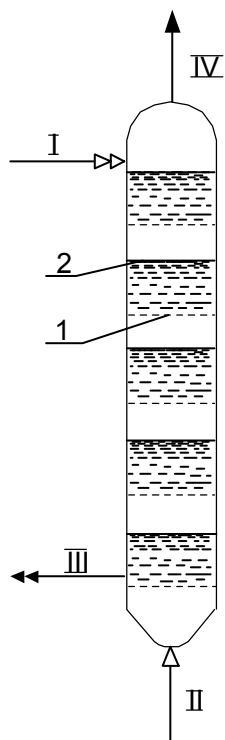


Рис. 9.9 Окислительная колонна с ситчатыми тарелками
1-ситчатая тарелка, 2 -уровень жидкой фазы (остальные обозначения как на рис. 9.4).

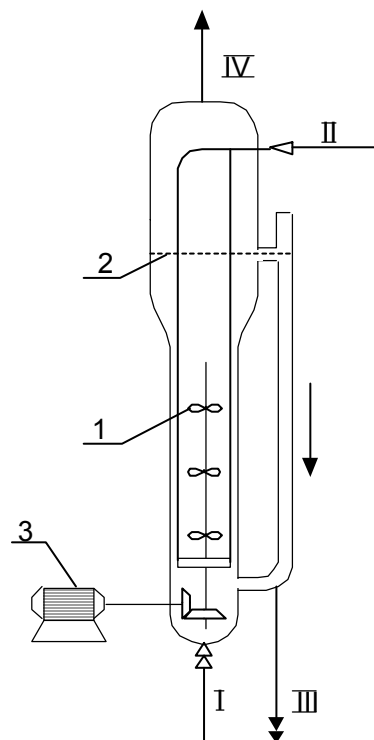


Рис. 9.10 Окислительная колонна с перемешивающим устройством
1 - мешалка, 2 -уровень жидкой фазы, двигатель (остальные обозначения как на рис. 9.4).

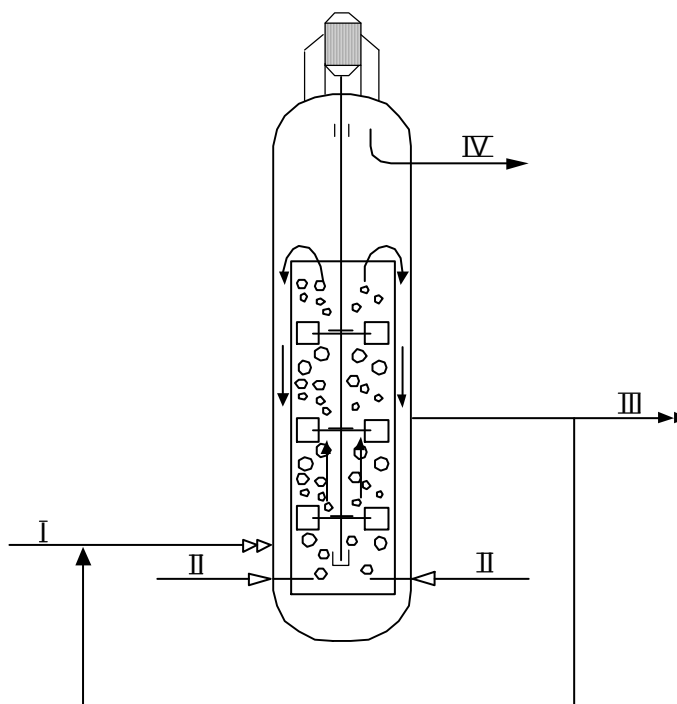


Рис. 9.11 Окислительная колонна фирмы Пернер (обозначения как на рис. 9.4)

Технологическая схема установок получения окисленных битумов достаточно проста (рис.9.12).

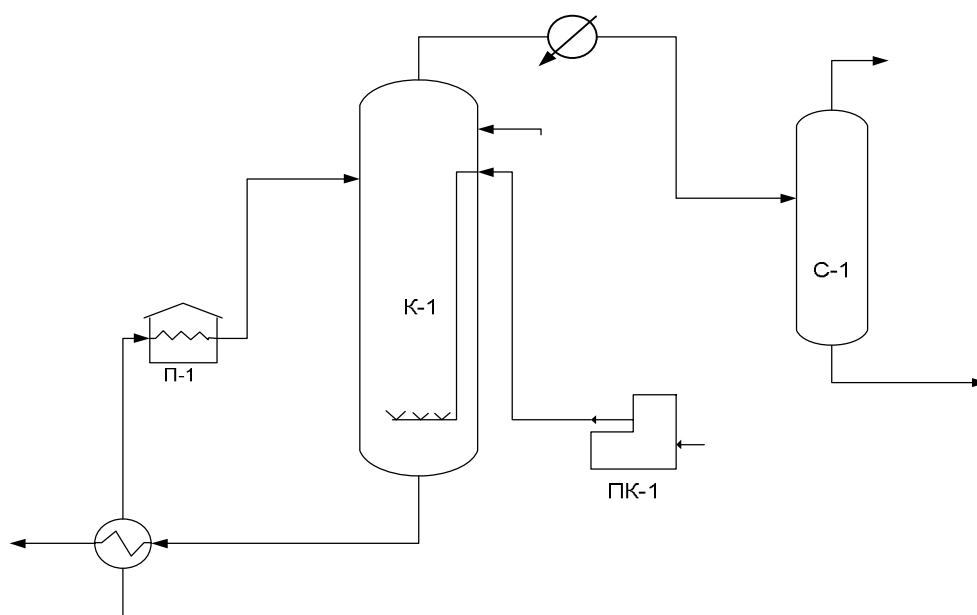


Рис. 1.12 Принципиальная технологическая схема установки получения окисленных битумов

Только окислением, а также глубокой вакуумной перегонкой нефтяных остатков не всегда удастся получить битумы, удовлетворяющие всем требованиям существующих стандартов. В таких случаях прибегают к компаундированию на битумной смесительной установке или на месте использования битума. Снижение интереса к процессам окисления за рубежом связано с широким использованием компаундирования, в результате которого достигается требуемое качество битума. Компаундирование широко применяют при производстве строительных битумов. Дорожные битумы хорошего качества с высокими пенетрацией, растяжимостью при 0°C и низкой температурой хрупкости получают компаундированием переокисленного компонента и разжижителей.

Рассмотрим варианты получения компаундированных битумов.

1. Производство битумов по методу переокисление - разбавления. Для повышения пластичности битумов, получаемых из сырья с большим содержанием отходов масляного производства, на Новокуйбышевском НПЗ используется один из вариантов метода переокисления - разбавления [24]. Получение так называемой переокисленной основы - фактически строительного битума БН - осуществляют в нетеплоизолированной колонне, в которую подают гудрон с температурой 240°C и воздух. Температура окисления составляет 260°C . Для уменьшения взрывоопасности в верхнюю часть колонны подают водяной пар. Битум из колонны откачивают через теплообменник, в котором температура продукта снижается до 200°C , частично в емкости готовой продукции, частично - в кубы.

В кубы закачивают также асфальт и экстракт. После перемешивания воздухом компаунд отгружают в качестве дорожного битума. Определенное неудобство при работе по такой схеме представляет периодичность процесса смешения компонентов дорожного битума.

2. Производство битумов переокислением - разбавлением - перегонкой. В настоящее время высокопарафинистые нефти не используют для получения дорожных битумов на НПЗ топливного профиля. Потенциальным сырьем битумного производства на таких заводах могут быть только гудроны, из которых при окислении получают битумы с неудовлетворительной дуктильностью.

Основной причиной неудовлетворительной дуктильности битумов является относительно низкое содержание ароматических углеводородов в конечном продукте. Невысокое содержание ароматических углеводородов в битумах, получаемых из высокопарафинистых нефтей, объясняется, прежде всего, недостаточным содержанием этих углеводородов в исходном сырье. Кроме того, при переработке сырья происходит дальнейшее снижение содержания соединений с ароматической структурой. В связи с этим, предложено проводить предварительное окисление части легкого высокопарафинистого сырья с тем, чтобы в какой-то степени перевести ароматические углеводороды в более высококипящие соединения, которые при последующей перегонке не выкипали бы, а оставались в остатке, что позволило бы увеличить дуктильность битумов [27].

Схема производства битумов по этому методу заключается в следующем. Часть сырья, легкий гудрон или мазут, переокисляется до температуры размягчения 70 - 100°C по КиШ и смешивается с неокисленной частью. Эта смесь подвергается вакуумной перегонке с получением в остатке перегонки битума с дуктильностью, соответствующей требованиям стандарта.

Для выбора наиболее предпочтительного способа получения компаундированных дорожных битумов с улучшенными свойствами необходимы специальные исследования по разработке рецептур и технологии их производства с учетом природы перерабатываемого сырья и специфических условий конкретного нефтеперерабатывающего завода.

Самыми массовыми потребителями нефтяных битумов в Республике Беларусь и России являются предприятия дорожного строительства. На их долю приходится свыше 65% от общего объема выпускаемых битумов. Битумы, используемые при строительстве отечественных дорог, в странах СНГ производятся по технологии окисления нефтяных остатков кислородом воздуха при повышенной температуре.

В то же время в течение последних двух-трех десятилетий в северных странах Финляндии, Швеции, Канаде и других, наиболее близких по климату к Беларуси и центральному и северо-западному районам России, дорожное строительство ведут с применением неокисленных битумов, производимых из тяжелых высокосмолистых нефтей типа венесуэльской, тяжелой арабской и т.п. [28]. В связи с этим представляет интерес сопоставление некоторых качественных и эксплуатационных показателей тех и других видов дорожных битумов. Эти данные приведены в работе [29] и таблицах 9.8, 9.9.

Рассмотрение приведенных в них групповых составов позволяет судить о повышенном содержании парафинонафтеновых и пониженном содержании тяжелых ароматических углеводородов в составе окисленного битума. За счет этого окисленные битумы обладают лучшими, в сравнении с неокисленными,

низкотемпературными свойствами, но худшими значениями растяжимости и адгезии.

Таблица 9.8 - Физико-химические свойства различных битумов.

Битум	Средняя М.М.	Соотношение С/Н	Углеводородный состав					
			парафинонафтовые	Легкая Аг	Средняя Аг	Тяжелая Аг	Смолы	Асфальтены
Окисленный	800	8,17	16,2	7,1	4,5	27,8	27,9	16,5
Остаточный	766	8,40	8,4	8,7	7,2	37,8	27,3	10,6
Компаундированный	737	8,65	6,9	4,5	2,1	33,1	34,0	19,4

Неокисленные и компаундированные битумы имеют высокое содержание тяжелой ароматики, смол и характеризуются хорошими адгезионными характеристиками, высокой растяжимостью, но более высокой температурой хрупкости.

Исследования авторов последнего периода [29,30] по анализу качества асфальтобетонов в реальных дорожных условиях показывают, что трещиностойкость асфальтобетонных покрытий, созданных с применением неокисленных и компаундированных битумов, существенно выше, чем у композиций того же состава, но содержащих окисленный битум.

Таблица 9.9 - Технические свойства различных битумов.

Битум	Температура, °С		Пенетрация 0,1 мм, при		Растяжимость при 25°С, см	Сцепление с песком соответствует контрольному образцу
	размягчения	хрупкости	25°С	0°С		
Окисленный	43	-17	119	34	80	№2
Остаточный	44	-9	118	24	>100	№1
Компаундированный	43	-12	110	28	>100	№1

Еще одно доказательство преимущества неокисленных битумов перед окисленными дают результаты исследования их коллоидной структуры с использованием методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Авторами работы [30] делается вывод, что неокисленные битумы содержат 85-86% мелких коллоидных образований с размерами частиц 0,9-1,0 нм и 12-13% крупных коллоидных частиц с размером 40,5-41,5 нм. Окисленный же битум дает другое распределение, а именно: 30-31% частиц с размером до 1,6 нм и 69-70% крупных коллоидных частиц с размером до 44,0 нм. Следовательно, неокисленные битумы являются мелкодисперсными коллоидными системами, относящимися к типу «золь». Окисленный битум, представленный в большей степени грубодисперсными частицами, можно отнести к типу «золь-гель» [30].

Битумные системы типа «золь» более пластичны и, наряду с хорошими адгезионными характеристиками, это их качество способствует обеспечению повышенной гидрофобности асфальтобетонов, а гидрофобность уже напрямую связана с водостойкостью. В свою очередь, повышенная водостойкость увеличивает долговечность дорожного покрытия.

Немаловажным свойством любых битумов является стабильность их качества во времени как при обычных, так и при повышенных температурах. Вопрос стабильности следует оценивать с двух позиций. Первая - это устойчивость к процессам окисления под воздействием повышенных температур и вторая - коллоидная стабильность. Что касается коллоидной стабильности, не подлежит сомнению положение о более высокой устойчивости во времени систем типа «золь». При оценке термической стабильности битумы подвергали нагреву до 163°C в течение 5 часов в тонкой пленке толщиной 2-3 мм [29]. Результаты этих исследований приведены в таблице 9.10.

Таблица 9.10 - Изменение качественных показателей различных битумов после прогрева

Битум	Температура, °С размягчения		Пенетрация 0,1 мм, при 25 °С		Растяжимость при 25° С, см		Сцепление с песком	
	До прогрева	После прогрева	до прогрева	после прогрева	до прогрева	после прогрева	до прогрева	После прогрева
Окисленный	43	48,0	119	78	80	47	№2	№3
Остаточный	44	47,5	118	88	>100	>100	№1	№2
Компаундированный	43	46,0	110	86	>100	>100	№1	№1

Сравнение значений показателей однозначно свидетельствует о более высокой термической стабильности компаундированных и неокисленных битумов.

мов. Окисленные битумы, подвергшиеся термообработке, в большей степени теряют пластичность. У них ухудшаются также адгезионные свойства.

Неокисленные и компаундированные битумы после термообработки характеризуются высокими значениями остаточной пенетрации, растяжимости и адгезии, то есть эксплуатационные свойства битумов сохраняются на высоком уровне, а разница в соотношении показателей между окисленными и неокисленными битумами еще больше увеличивается.

По оценкам специалистов зарубежных фирм, ведущих в СНГ дорожное строительство (фирмы «Виртгем» ФРГ, «Нинас битумен» Швеция, «Несте» и «Леммикяйнен» Финляндия), окисленные битумы, вырабатываемые по ГОСТ 22245-90, имеют недостаточную деформативность, адгезию и устойчивость к процессам окислительного старения и, несмотря на лучшую морозостойкость таких битумов, применение компаундированных и остаточных битумов намного более предпочтительно.

Подводя итог вышеизложенному, можно сформулировать следующее:

- * наиболее перспективной технологией производства окисленных битумов является их получение в непрерывно действующих аппаратах колонного типа;
- * несмотря на большое количество конструктивных решений по колонне окисления, работы в этом направлении продолжаются;
- * на основании проведенных аналитических исследований показано, что неокисленные битумы как компаундированные, так и остаточные характеризуются высокими значениями растяжимости, хорошей адгезией и высокой устойчивостью к процессам старения, по сравнению с окисленными;
- * по-видимому, в Республике Беларусь наиболее предпочтительным способом получения различных типов битумов является получение переокисленного битума с последующим его компаундированием с утяжеленным гудроном.

Список использованных источников.

1. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1989. – 432с.
2. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1972. - 464с.
3. Гохман Л.М. Теоретические основы строения битумов и других органических вяжущих материалов // Химия и технология топлив и масел. – 1993. - №3 – с.25-27.
4. Горшенина Г.И., Михайлов Н.В. Полимер-битумные материалы. – М.: Недра, 1950. – 238с.
5. Рыбьев А.И. Асфальтовые бетоны. – М.: Высшая школа, 1969. – 296с.
6. Рудненская И.М., Рудненский А.В. Реологические свойства битумов. – М.: Высшая школа, 1967. – 116с.

7. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990. – 226с.
8. Гуреев А.А., Сабененков С.А. Методы исследования физико-химической механики нефтяных остатков. М.: МИНХиГП, 1980. - 49с.
9. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1980. – 172с.
10. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. - М.: Транспорт, 1973.- 264 с.
11. Гуреев А.А., Гохман Л.М., Гилязетдинов Л.П. Технология органических вяжущих материалов. – М.: МИНГ им. И.М.Губкина, 1986. – 126с.
12. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 463с.
13. Розенталь Д.А., Табулина Л.С., Федосова В.А. Модификация свойств битумов полимерными добавками. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1988. - №6. – 49с. (Тем. обзор).
14. Посадов И.А. и др. Коллоидный журнал. – 1985. – Т.47.№2. – с.315-325.
15. Гезенцев Л.Б. Дорожный асфальтобетон. М.: Транспорт, 1985. – 350с.
16. Худякова Т.С., Розенталь Д.А., Машкова И.А. Адгезионные свойства нефтяных битумов и способы их корректировки. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. №3. – 39с. (Тем. обзор).
17. Розенталь Д.А. и др. Битумы. Получение и способы модификации. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1979. – 79с.
18. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумом. – М.: Химия, 1983. – 192с.
19. Худякова Т.С., Гурьянов В.В., Железников М.А., Моховой М.С. Совершенствование квалификационной оценки дорожных битумов и асфальтобетона // Химия и технология топлив и масел. - 1995. - №2.- с.6-8.
20. Блумберг Т., Попов О. Европейские нормы на битумные материалы. // Автомобильные дороги. - 1999, №1. С.11-13.
21. Зайцева С.А., Ямаева М.Ш. Производство нефтяного битума за рубежом. // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. - №6. – с.40-44.
22. Бровко В.Н., Баннов П.Г., Борисова Л.А., Перова Н.А. Современное состояние производства битумов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1993. - №5. – 56с. (Тем. обзор).
23. Касьянов А.А., Сухоруков А.М., Дьяченко С.А. и др. Опыт реконструкции битумной установки. /Химия и технология топлив и масел, 1999, №4, с. 25-26.
24. Csikos R., Kadar U., Kristof M. Magy Asvanyolog., Foldgaz/ Kiserl., Intes Kozlem. №7, 1966, s. 107.

25. Материалы межотраслевого совещания «Проблемы производства и применения нефтяных битумов и композитов на битумной основе» (г. Саратов, 2000 г.)
26. Грудников И.Б. Современная технология производства окисленных битумов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. - №6. – 54с. (Тем. обзор).
27. Грудников И.Б. // Химия и технология топлив и масел. 1976. - №12. – с.16.
28. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. – М.: Химия, 1990. – 257с.
29. Кутын Ю.А., Хайрудинов И.Р., Мингараев С.С., Гайсин И.Х. Производство и применение неокисленных дорожных битумов // Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1998. - №9. –с.20-24.
30. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспот, 1973. - 264 с.

Список рекомендуемых литературных источников

1. Сафиева Р.З. Физико-химические нефти. М. Химия, 1998. - 448 с.
2. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1989. - 432 с.
3. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы. М. Химия, 1990. - 224 с.
4. Печеный Б.Г. Битум и битумные композиции. - М.: Химия, 1996. -С.256.
5. Сюняев З.И. Физико-химическая механика нефти и интенсификации процессов их переработки. Учебное пособие. М, МИНХ и ГП и М им.Губкина, 1979 - 87 с.
6. Сюняева Р.З. Фазовые превращения и их влияние на процессы производства нефтяного углерода. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 88 с.
7. Сюняев З. И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 272 с.
8. Горшенина Г.И, Михайлов Н.В. Полимер-битумные материалы. - М.: НЕДРА, 1950. - 238 с.
9. Гун Р.Б. Нефтяные битумы: учебн. пособие для рабочего образования. -М.: Химия, 1989. -150 с.
10. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. - Л.: изд. ЛГУ, 1998. - 165 с.
11. Колбановская А.С., Михайлов В.В. Дорожные битумы. М.: Транспот, 1973. - 264 с.
12. Аполстолов С.А. Научные основы производства битумов. - Л.: Изд. ЛГУ, 1988. - 165 с.
13. Розенталь Д.А., Березникова А.В., Кудрявцева И.И. Битумы, основы получения и способы модификации. - Л.: Химия, 1979. - 148 с.
14. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. - М.: Химия, 1972 - 205с.

10 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1 Установка висбрекинга

1. Назначение и сущность процесса висбрекинга.
2. Основы химизма и механизма термических превращений тяжелого нефтяного сырья.
3. Основы кинетики термических процессов.
4. Характеристика сырья и продуктов процесса висбрекинга.
5. Состав и свойства бензина висбрекинга, направления его использования.
6. Способы очистки бензина висбрекинга от сернистых соединений.
7. Характеристика и возможные направления использования остатка висбрекинга.
8. Что понимают под стабильностью остатка висбрекинга? Чем она характеризуется?
9. Разновидности процесса висбрекинга.
10. Основные факторы, влияющие на процесс висбрекинга.
11. Каким образом можно повысить жесткость процесса висбрекинга?
12. Конструктивные отличия печей висбрекинга и установок АВТ.
13. Причины прогара змеевика печи висбрекинга. Действия персонала при прогаре змеевика.
14. Назначение и конструкция сокер-камеры.
15. Какое направление движения продуктовой смеси в сокер-камере предпочтительнее – восходящее или нисходящее?
16. Особенности конструкции и режима работы колонны разделения продуктов висбрекинга.
17. Для какой цели остаток висбрекинга или газойлевую фракцию подают перед колонной разделения в продуктовый поток?
18. Назначение блока абсорбции, режим работы основного оборудования.
19. Для какой цели и в какие точки технологической схемы может подаваться экстракт селективной очистки масел или газойль каталитического крекинга?
20. Для какой цели и где используется водяной пар в процессе висбрекинга? Его параметры.
21. Что такое кислая вода и в результате чего она образуется?
22. Виды коррозии оборудования на установке.
23. Какие анализы для контроля качества сырья и продуктов предусмотрены на установке? Кем и как часто они выполняются?
24. Основные стадии пуска и остановки установки.
25. Техничко-экономические показатели работы установки.
26. Природоохранные мероприятия на установке.
27. Пути снижения энергозатрат на установке.

2 Установка каталитического крекинга

1. Назначение и сущность процесса каталитического крекинга.
2. Основы механизма, химизма и кинетики каталитического крекинга.
3. Структура, состав и свойства катализаторов крекинга. Модифицирующие добавки к катализаторам.
4. Понятия – свежий, регенерированный, закоксованный и равновесный катализатор.
5. Характеристика сырья процесса каталитического крекинга. Требования к качеству сырья.
6. С какой целью проводится предварительное гидрооблагораживание сырья?
7. Влияние гетероатомных соединений сырья на показатели процесса и качество продуктов.
8. Почему в сырье нежелательно присутствие азотистых соединений? Методы предотвращения их отрицательного действия.
9. Целевые продукты каталитического крекинга. Основные показатели качества.
10. Почему в легких продуктах каталитического крекинга содержится значительное количество изоалканов и алкенов, а в тяжелых – аренов?
11. Схема выделения и переработки газов каталитического крекинга.
12. Сравните свойства и состав бензинов каталитического и термического крекингов. Чем вызваны их отличия?
13. Типовой материальный баланс процесса каталитического крекинга.
14. Основные факторы, влияющие на процесс каталитического крекинга.
15. Что такое перекрекинг сырья и в результате чего он может наблюдаться? Основной метод предотвращения перекрекинга.
16. Структуры комплексов каталитического крекинга (комплексы глубокой переработки).
17. Типы реакторно-регенераторных блоков.
18. Устройство и схема работы лифт-реактора крекинга.
19. Назначение и конструкция зон отпарки катализатора в лифт-реакторе.
20. Особенности конструктивного оформления реактора процесса MSCC (каталитический крекинг миллисеконд).
21. Устройство, схема и параметры работы современных регенераторов катализатора.
22. Что является движущей силой, перемещающей катализатор в лифт-реакторе?
23. Способы соединения циклонов и реактора для быстрого отделения катализатора от продуктов реакции в лифт-реакторах.
24. Циклоны, их конструкция, принцип действия.
25. Способы регулирования температуры по высоте реактора.
26. Назначение и принцип работы двухступенчатого регенератора.
27. Назначение, принцип работы и конструкция выносных холодильников катализатора.

28. Схема утилизации энергии газов регенерации катализатора.
29. Как регулируется температура в регенераторе?
30. Какие существуют пути увеличения глубины регенерации катализатора?
31. Как уменьшить содержание оксида углерода и оксидов серы в газах регенерации?
32. Сущность и статьи теплового баланса реакторно-регенераторного блока.
33. Устройство регулятора расхода катализатора.
34. Назначение и принцип работы электрофильтров.
35. Назначение, конструкция и принцип работы воздуходувки.
36. На какие показатели влияет величина перепада давления между реактором и регенератором, между реактором и ректификационной колонной?
37. Особенности конструкции и работы ректификационной колонны установки каталитического крекинга.
38. Что произойдет если повысится давление в ректификационной колонне?
39. В результате чего может повыситься давление в ректификационной колонне?
40. Для каких целей используется водяной пар на установке каталитического крекинга? Каковы его параметры?
41. Где в технологической схеме установки может быть расположен детандер? Его назначение.
42. Сущность и причины возникновения ванадиевой коррозии на установке каталитического крекинга.
43. Пути снижения энергозатрат на установке.
44. Экологические мероприятия на установке.
45. Каким образом можно повысить октановое число бензина каталитического крекинга?
46. Каким образом можно повысить содержание пропилена в пропан-пропиленовой фракции?
47. Каким образом можно понизить содержание серы в бензине каталитического крекинга?

3 Установки гидрогенизационных процессов

1. Назначение, сущность и основные параметры гидрогенизационных процессов.
2. Химизм процесса гидроочистки нефтяных фракций.
3. Химизм процесса гидрокрекинга нефтяных фракций и остатков.
4. Термодинамика и термохимия основных реакций, их влияние на режим и аппаратное оформление гидрогенизационных процессов.
5. Характеристика сырья и продуктов гидрогенизационных процессов.
6. Влияние строения и состава катализатора на эффективность осуществления гидрогенизационных процессов.
7. Основные требования к катализаторам гидрогенизационных процессов.

8. Причины дезактивации катализаторов гидрогенизационных процессов.
9. Для какой цели, когда и чем проводят осернение катализатора?
10. Факторы, влияющие на процесс гидроочистки нефтяных фракций.
11. Факторы, влияющие на процесс гидрокрекинга нефтяных фракций и остатков.
12. Факторы, влияющие на процесс гидродепарафинизации нефтяных фракций.
13. Особенности аппаратного оформления гидрогенизационных процессов.
14. Конструкции реакторов различных гидрогенизационных процессов?
15. Можно ли совмещать разные гидрогенизационные процессы в одном реакторе?
16. Где установлены предохранительные клапаны для защиты реакторного блока от повышения давления?
17. Назначение и конструкция тройника смешения.
18. В каких точках технологической схемы должны быть предусмотрены обратные клапаны? Их назначение и конструкция.
19. Способы защиты реакторов от водородной коррозии и контроля за ее протеканием.
20. Требования к качеству ВСГ для гидрогенизационных процессов.
21. Как повысить концентрацию водорода в ВСГ?
22. Почему для подпитки контура циркуляции ВСГ стараются использовать чистый водород? Каким образом он может быть получен на НПЗ?
23. Каким образом удаляется сероводород из ВСГ и легких продуктов гидрогенизационных процессов?
24. Почему в блоке моноэтанольной очистки используется водный раствор МЭА (какой концентрации?), а не чистый МЭА?
25. Причины снижения эффективности удаления сероводорода в блоке моноэтанольной очистки.
26. Что такое кислая вода и где она образуется?
27. Принципиальная схема отпарки кислой воды.
28. Назначение сепараторов высокого и низкого давления, влияние параметров их работы на функционирование остального оборудования установки.
29. Горячая сепарация газопродуктовой смеси гидрогенизационных процессов, ее схемы и преимущества по сравнению с холодной сепарацией.
30. Места расположения дроселирующих устройств в технологических схемах гидрогенизационных процессов и возможности использования энергии избыточного давления для снижения энергопотребления на установках.
31. Варианты схем блока разделения продуктов гидрогенизационных процессов.
32. Режим работы и устройство аппаратов колонного типа в блоке разделения продуктов гидрогенизационных процессов.
33. Каким образом можно повысить эффективность разделения продуктов гидрогенизационных процессов.

34. Какой способ нагрева сырья и ВСГ – совместный или отдельный – предпочтительнее?
35. Какого типа компрессоры наиболее часто используются для обеспечения циркуляции ВСГ?
36. Почему перед компрессором в обязательном порядке устанавливается сепаратор?
37. Принцип действия и режим работы компрессоров?
38. По каким основным параметрам предусмотрены сигнализации и блокировки на компрессорах?
39. Назначение и принцип действия противопомпажного устройства у компрессора.
40. Компрессор работает в режиме помпажа. Это хорошо или плохо? Ваши действия.
41. Для какой цели используется масло в компрессоре? Характеристика компрессорных масел.
42. Основные стадии подготовки катализатора к регенерации.
43. Принципиальная схема контура циркуляции газов регенерации. Мероприятия по охране окружающей среды во время регенерации катализатора.
44. Проанализировать причины возникновения нарушений технологического режима и указать способы их устранения:
 - повысилось давление в системе реакторного блока;
 - увеличился перепад давления в реакторе выше допустимой нормы;
 - повысилась температура в реакторе гидрокрекинга;
 - повысилось давление в стабилизационной колонне;
 - высокий (низкий) уровень жидкой фазы в сепараторах;
 - гидроочищенное топливо не выдерживает пробу на медную пластинку;
 - ухудшилась очистка газов циркулирующим моноэтаноламином.
45. Экологические мероприятия на установках гидрогенизационных процессов.
46. Пути снижения энергозатрат на установках гидрогенизационных процессов.

4 Установка каталитического риформинга

1. Назначение и сущность процесса каталитического риформинга.
2. Основы химизма процесса.
3. Термодинамика и термохимия основных реакций, их влияние на режим и аппаратное оформление процесса.
4. Целевые продукты каталитического риформинга. Их основные показатели качества.
5. Характеристика сырья процесса с целью получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов. Требования к качеству сырья.
6. Характеристика катализаторов риформинга. Бифункциональный характер катализатора. Полиметаллические катализаторы.

7. Промоторы на основе хлора. Влияние содержания воды в циркулирующем водородсодержащем газе на добавление хлорорганики.
8. Основные технологические факторы, влияющие на выход и качество продуктов риформинга.
9. Понятие жесткость процесса риформинга. Какие параметры режима при этом подразумеваются?
10. Как влияет жесткость процесса на выход продуктов риформинга? Объяснить с точки зрения химизма и термодинамики процесса.
11. Каким образом можно повысить жесткость процесса риформинга без уменьшения продолжительности межрегенерационных пробегов?
12. Влияние жесткости риформинга на технико-экономические показатели работы установки.
13. Почему необходимо проводить процесс риформинга в среде водородсодержащего газа (ВСГ)?
14. Требования к составу ВСГ. Взаимосвязь кратности циркуляции ВСГ и его состава.
15. Каким образом организуется циркуляция ВСГ? Типы циркуляционных компрессоров, их преимущества и недостатки. От каких технологических параметров зависит производительность компрессоров.
16. Каким образом определяют концентрацию водорода в ВСГ? Какие приборы сигнализируют об отклонении этого показателя от нормы технологического регламента? Как можно повысить концентрацию водорода в ВСГ?
17. Как определить влажность циркулирующего ВСГ? Приборы на потоке и анализаторы.
18. Каким образом можно снизить концентрацию сероводорода в ВСГ?
19. Общие принципы аппаратного оформления промышленных установок каталитического риформинга.
20. Почему необходим блок предварительной гидроочистки сырья риформинга? Какие каталитические яды удаляются предварительной гидроочисткой? Катализаторы гидроочистки.
21. Устройство и режим работы основных аппаратов блока предварительной гидроочистки.
22. Устройство и конструктивные особенности реакторов риформинга со стационарным слоем катализатора.
23. Конструктивные особенности реакторов риформинга с непрерывной регенерацией катализатора.
24. Преимущества и недостатки реакторов риформинга с радиальным и аксиальным вводом сырья.
25. Сущность и условия возникновения водородной коррозии. Способы защиты от нее.
26. Почему катализатор распределен по реакторам риформинга неравномерно? Как это отражается на размерах реакторов?
27. Основные операции при загрузке и выгрузке катализатора в реакторы риформинга. Что такое "плотная" загрузка катализатора?

28. Объясните перепад температур в реакторах риформинга с точки зрения термодинамики процесса.
29. Причины повышенного перепада давления по слою катализатора в реакторе.
30. Режим сушки катализатора блоков гидроочистки и риформинга и его активация.
31. Объяснить назначение многозонной термопары и термопар касания в реакторе. Допустимая температура стенки реактора, от чего она зависит?
32. Как предотвращается унос катализатора из реактора?
33. По показаниям каких приборов и анализов можно судить о понижении активности катализатора риформинга и необходимости проведения его регенерации?
34. Регенерация катализаторов риформинга, режим, стадии, контур циркуляции газов регенерации, защита оборудования от коррозии при регенерации.
35. Нужно ли переводить регенерированный катализатор в активную форму?
36. Назначение операции осернения катализаторов риформинга.
37. Принципиальная технологическая схема блока регенерации катализатора на установке каталитического риформинга типа "Дуалформинг".
38. Особенности технологии и аппаратного оформления процесса "Дуалформинг".
39. Где устанавливается ППК для защиты реакторного блока?
40. Где установлены обратные клапаны, их назначение и принцип действия?
41. Назначение и устройство сепараторов высокого и низкого давления.
42. Назначение и принцип работы фракционирующего абсорбера, его устройство.
43. Назначение стабилизационной колонны. Какие контактные устройства применяются в колонне?
44. С помощью каких операций можно уменьшить содержание пропана в сухом газе?
45. Конструкция и назначение многосекционной печи на установке.
46. Конструктивные особенности и преимущества теплообменника "Паккинокс".
47. Назначение и устройства тройника смешения в реакторном блоке.
48. С помощью какой аппаратуры в системе риформинга создается высокое давление?
49. Почему лимитируется перепад давления на циркуляционном компрессоре?
50. Основные причины, вызывающие остановку циркуляционного компрессора блока риформинга.
51. По результатам каких анализов определяют физико-химические свойства сырья и риформата?
52. Какие анализаторы качества на потоке используются на установке риформинга?

53. Какие анализы для определения качества сырья и продукции предусмотрены на установке? Кем и как часто они выполняются?
54. Какие приборы автоматического регулирования используются на установке? Схемы автоматического регулирования основных аппаратов.
55. Какая система блокировки и сигнализации используется на установке?
56. Схема развода водяного пара для печи.
57. Какой метод положен в основу выделения ароматических углеводородов из продуктов риформинга? Какие растворители для этого используются?
58. Оптимальный режим блока риформинга с точки зрения наименьшего расхода энергоресурсов.

5 Битумная установка

1. Классификация нефтей по их пригодности для получения битумов.
2. Классификация нефтяных битумов.
3. Основные показатели качества и физико-химические свойства битумов.
4. Битумы, как нефтяные дисперсные системы. Строение, влияние дисперсности на их свойства.
5. Влияние природы и качества сырья на свойства получаемых битумов.
6. Как влияет вязкость гудрона на интервал пластичности и температуру битумов?
7. Взаимосвязь структурно-группового состава битумов с их свойствами.
8. Способы получения нефтяных битумов. Свойства битумов, полученных по различным технологиям.
9. Способы получения окисленных битумов. Особенности аппаратного оформления. Основные реакции, протекающие в процессе окисления нефтяных остатков.
10. Получение окисленных битумов в аппаратах колонного типа.
11. Факторы, влияющие на процесс получения окисленных битумов.
12. Зависимость пластичных свойств битума, а также расхода воздуха и продолжительности окисления от содержания масел в исходном гудроне.
13. Как влияет температура окисления на степень использования кислорода воздуха?
14. Как взаимодействуют эксплуатационные свойства битумов, природа сырья и температура его окисления?
15. Влияние давления в окислительной колонне на показатели качества получаемого битума.
16. По каким причинам давление в колонне может расти?
17. Существующие конструкции окислительных колонн.
18. Как влияет уровень жидкой фазы в аппаратах колонного типа на эффективность окисления?
19. Как связана теплостойкость, интервал пластичности и температура хрупкости получаемых битумов с температурой окисления?
20. Как влияет рециркуляция продукта по колонне на качество битума и эффективность процесса окисления в целом?

21. Почему продолжительность окисления в непрерывнодействующем аппарате колонного типа меньше, чем в кубах периодического действия.
22. Почему битумы, полученные в аппаратах колонного типа, имеют повышенную пенетрацию, низкую температуру хрупкости и высокий интервал пластичности?
23. Каким образом используется теплота экзотермических реакций на битумных установках?
24. По какой причине может повышаться температура в верхней части окислительной колонны?
25. Характер движения потоков в аппаратах колонного типа (прямоток, противоток). Преимущества и недостатки.
26. Способы подвода воздуха в реактор. Устройство маточников, их преимущества и недостатки.
27. В результате чего в колонне окисления образуется стойкая пена и как можно устранить это явление?
28. Для какой цели используется водяной пар на установке и каковы его параметры?
29. Способы регулирования температуры в зоне реакции.
30. Как регулируется уровень в аппаратах колонного типа?
31. По каким показателям контролируется качество получаемых битумов, как часто и кем осуществляется контроль?
32. Допустимое содержание кислорода в газах окисления. От чего оно зависит?
33. При какой концентрации кислорода в газах окисления сработает сигнализация, блокировка? Действия персонала при включении сигнализации?
34. От чего зависит устойчивая работа сепараторов газов окисления?
35. Почему теплоизолируются трубопроводы на линиях газов окисления от сепараторов до печей дожига?
36. Оптимальный температурный режим в печах дожига. Лабораторный контроль отходящих дымовых газов.
37. Насосы, применяемые для перекачки гудронов и битумов (винтовые, шестеренчатые, поршневые).
38. Резервуары для хранения тяжелых нефтепродуктов, их обогрев и теплоизоляция. Меры безопасности при заполнении резервуаров.
39. Способы обогрева трубопроводов, емкостей, резервуаров: масляные и паровые теплоносители, саморегулирующие греющие кабели, электротены, их преимущества и недостатки.
40. Основные этапы пуска и остановки установки.
41. Способы затарки товарных битумов в автомобильные и железнодорожные цистерны, мешки из крафт-бумаги, картонно-навивные барабаны, полимерную пленку. Механизмы и оборудование, применяемые при этих операциях.
42. Пути интенсификации процесса окисления гудрона.

43. Способы улучшения свойств нефтяных битумов. Компаундированные битумы.
44. Битумные эмульсии, их состав, получение, применение.

11 ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

1. Основные направления развития нефтеперерабатывающей промышленности.
2. Научные основы термодеструктивных процессов, химизм, механизм.
3. Влияние различных факторов на глубину и скорость протекания термодеструктивных процессов.
4. Висбрекинг нефтяных остатков. Особенности процесса, используемое сырье, поведение сырьевых компонентов при висбрекинге. Режим проведения процесса, получаемая продукция.
5. Процессы коксования нефтяных остатков, их место в схеме завода. Особенности процесса, используемое сырье, поведение сырьевых компонентов при коксовании. Режим проведения процесса, получаемая продукция.
6. Особенности термокрекинга нефтяных фракций и остатков. Сырье, режим работы, получаемая продукция, материальный баланс.
7. Пиролиз углеводородного сырья. Особенности процесса (химизм, механизм, кинетика, термодинамика). Влияние природы сырья (химический, групповой состав, индекс корреляции) и технологических факторов (температура, давление, продолжительность пребывания в зоне высоких температур, расход водяного пара и т.п.) на выход целевой продукции. Режим проведения процесса, получаемая продукция.
8. Каталитический крекинг нефтяного сырья. Научные основы процесса, кислотные свойства катализаторов и их связь с механизмом реакций, химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов. Используемые катализаторы, их состав и назначение вводимых модификаторов. Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, кратность циркуляции катализатора, давление и т.п.).
9. Разновидности гидрогенизационных процессов и их роль в производстве топлив. Научные основы процессов, состав и свойства катализаторов, их связь с механизмом реакций. Химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов.
10. Гидроочистка нефтяных фракций. Используемые катализаторы. Факторы, влияющие на процессы (сырье, температура, кратность циркуляции ВСГ, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п.).
11. Гидрокрекинг нефтяных фракций. Используемые катализаторы. Факторы, влияющие на процессы (сырье, температура, кратность циркуляции ВСГ, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п.).
12. Гидродепарафинизация нефтяных фракций. Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, кратность циркуляции ВСГ, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п.).
13. Каталитический риформинг. Научные основы процесса, состав и свойства катализаторов, их связь с механизмом реакций. Химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов. Факторы, влияющие на процесс.

- 14.Изомеризация легкой бензиновой фракции. Научные основы процесса, состав и свойства катализаторов, их связь с механизмом реакций. Химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов. Факторы, влияющие на процесс (сырье, температура, кратность циркуляции ВСТ, давление, объемная скорость подачи сырья и т.п).
- 15.Адсорбционное извлечение н-алканов. Научные основы процесса. Применяемые адсорбенты.
- 16.Алкилирование изобутана олефинами. Химизм, механизм процесса, применяемые катализаторы. Режим проведения процессов, получаемая продукция.
- 17.Производство МТБЭ. Химизм и механизм процессов. Применяемые катализаторы. Факторы, влияющие на процесс.
- 18.Полимеризация пропан-пропиленовой фракции. Химизм и механизм. Применяемые катализаторы. Факторы, влияющие на процесс.
- 19.Паровой риформинг углеводородного газа. Научные основы процесса, состав и свойства катализаторов. Химизм, термодинамика и кинетика превращений углеводородов. Факторы, влияющие на процесс.
- 20.Состав комплекса получения индивидуальных ароматических углеводородов, назначение установок. Экстракция ароматических углеводородов. Применяемые растворители, физико-химические основы процесса экстракции.
- 21.Переработка толуола и ароматических углеводородов C_9 . Научные основы процесса, химизм, применяемые катализаторы, технологические факторы процесса.
- 22.Процессы Рагех и изомеризации ксилольной фракции. Научные основы процессов. Применяемые катализаторы и адсорбенты.
- 23.Классификация битумов. Показатели качества битумов. Факторы, влияющие на процесс получения окисленных битумов.
- 24.Технологические схемы установок висбрекинга. Режим проведения процесса, получаемая продукция. Основное оборудование
- 25.Технологическая схема установки коксования. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
- 26.Технологические схемы современных установок каталитического крекинга. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
- 27.Технологическая схема секции пиролиза и первичного фракционирования. Режим проведения процесса, основное оборудование.
- 28.Технологическая схема установки гидроочистки нефтяных фракций. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
- 29.Технологическая схема установки гидрокрекинга нефтяных фракций. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.

30. Технологическая схема установки гидродепарафинизации нефтяных фракций. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
31. Технологическая схема установки риформинга бензиновых фракций со стационарным слоем катализатора. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
32. Технологическая схема установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
33. Технологическая схема установки изомеризации легкой бензиновой фракции. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
34. Технологические схемы установок адсорбционной депарафинизации нефтяных фракций. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
35. Технологическая схема установки ГФУ. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
36. Технологическая схема установки АГФУ. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
37. Технологическая схема установки МЕРОХ. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
38. Технологическая схема установки сернокислотного алкилирования изобутана олефинами. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
39. Технологическая схема установки фтористоводородного алкилирования изобутана олефинами. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
40. Технологическая схема установки производства МТБЭ. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
41. Технологическая схема блока адсорбционного концентрирования водорода (PSA). Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
42. Технологическая схема установки паровой конверсии углеводородных газов. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
43. Технологическая схема установки Таторей. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
44. Технологическая схема установки получения окисленных битумов. Режим проведения процесса, получаемая продукция, основное оборудование.
45. Поточная схема комплексной, глубокой переработки нефти по топливно-химическому варианту

Учебное издание

С.М. Ткачев

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА. ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕ-
РАБОТКИ НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

в двух частях

Часть 1. Курс лекций

Редактор _____

Подписано в печать **.**.06 Формат 60х84 1/16 Гарнитура Таймс. Бумага офисная.
Отпечатано на ризографе Усл. печ. л. **.**. Уч.-изд.л. **.**. Тираж 100 Заказ **

Издатель и полиграфическое исполнение
Учреждение образования «Полоцкий государственный университет»

ЛИ 02330/0133020 от 30.04.04 ЛП № 02330/0133128 от 27.05.04

211440, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29